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

3 (318)

Комплексное Использование Минерального Сырья

Complex Use of Mineral Resources

ШІЛДЕ - ҚЫРКҮЙЕК 2021
JULY – SEPTEMBER 2021
ИЮЛЬ - СЕНТЯБРЬ 2021

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 2021

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

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Тех. ғыл. канд. **Ринат АБДУЛВАЛИЕВ**, Металлургия және Кен байыту институты, Қазақстан;
Ph.D, профессор **Ата АКЧИЛ**, Сулейман Демирел университеті, Испарта, Түркия;
Ph.D, доцент **Рухола АШИРИ**, Исфахан технологиялық университеті, Исфахан, Иран;
ҚР ҰҒА академигі, профессор **Абдуали БАЕШОВ,** Қазақстан;
Тех. ғыл. др.,, профессор **Грейг БЭНКС**, Манчестер Метрополитен университеті, Ұлыбритания;
Тех. және физ.-мат. ғыл. др. **Валерий ВОЛОДИН,** Металлургия және Кен байыту институты, Қазақстан;
Тех. ғыл. др., доцент **Нурхадиянто ДИДИК**, Джокьякарта мемлекеттік университеті, Индонезия;
Тех. ғыл. др.,, профессор **Ұзақ ЖАПБАСБАЕВ,** Сәтбаев университеті, Қазақстан;
Химия ғылымдарының докторы **Лариса ЗЕМСКОВА**, Химия институты, Владивосток, Ресей;
Химия ғылымдарының кандидаты **Александр КАСИКОВ**, Ресей ғылым академиясы, Апатити, Ресей;
Хим. ғыл. др. **Зулхаир МАНСУРОВ**, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан;
PhD, доцент **МД Азри Отхуман МИДИН**, Малайзия ғылым университеті, Гелугор, Малайзия;
Ph.D, профессор **Бражендра МИШРА**, Вустер Политехникалық институты, Вустер, АҚШ;
Ph.D, профессор **Эль-Сайед НЕГИМ**, Ұлттық зерттеу орталығы, Каир, Египет;
Ph.D, доцент, **Мухаммад НУРАЗЛАН**, Сұлтан Идрис атындағы білім беру университеті, Перак, Малайзия;
Тех. ғыл. др. **Анатолий НИКОЛАЕВ**, Наноматериалдарды зерттеу орталығы, Апатити, Ресей;
Ph.D, профессор **Димитар ПЕШЕВ**, Химиялық технология және металлургия университеті, София, Болгария;
Ph.D, профессор **Сергей ТАРАСОВ**, Күш физикасы және материалтану институты, Томск, Ресей;
РҒА академигі, профессор **Валентин ЧАНТУРИЯ**, Мәскеу, Ресей;
Техника ғылымдарының докторы, профессор **Арман ШАХ**, Сұлтан Идрис білім беру университеті, Малайзия.

Ж а у а п т ы х а т ш ы

Гулжайна Касымова

Редакция мекен жайы:
Металлургия және кен байыту институты
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) 298-45-19
E mail: journal@kims-imio.kz, product-service@kims-imio.kz
www.kims-imio.kz

«Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану» журналы ғылыми жұмытардың негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министірлігінің 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, 2021

E d i t o r – in - c h i e f Dr. Sci. Tech., professor **Bagdaulet KENZHALIYEV**

E d i t o r i a l b o a r d:

Cand. of Tech. Sci. **Rinat ABDULVALIYEV**, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Kazakhstan;
Ph.D. **Ata AKÇİL**, Professor of Engineering Faculty, Isparta, Turkey;
Ph.D **Rouholah ASHIRI**, associate professor of Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran;
Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **Abduali BAESHOV**, Kazakhstan;
Dr.Sci.Tech., professor **Craig BANKS,** Manchester Metropolitan University, United Kingdom;
Dr. Tech., Phys-math. Sci., professor **Valeryi VOLODIN**, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Kazakhstan;
Dr.Sci.Tech., **Nurhadiyanto DIDIK**, associate professor of Yogyakarta State University, Yogyakarta, Indonesia;
Dr.Sci.Tech., professor **Uzak ZHAPBASBAYEV,** Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;
Dr.Sci.Chem. **Larisa ZEMSKOVA**, Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia;
Cand.Chem.Sci. **Alexander KASIKOV**, professor of Institute of Chemistry Kola Science Centre, Apatity, Russia;
Dr.Sci.Chem. **Zulhair MANSUROV**, professor of Al Farabi Kazakh National University, Kazakhstan;
Ph.D. **MD Azree Otuman MIDIN** associate professor of University Sains Malaysia, Penang, Malaysia;
Ph.D. **Brajendra MISHRA**, Professor of Metallurgical & Materials Engineering Department, Colorado, USA;
Ph.D. **El-sayed NEGIM**, Professor of National Research Centre, Cairo, Egypt;
Ph.D, **Muhammad NOORAZLAN**, associate professor of Sultan Idris Education University, Perak, Malaysia;
Dr. of Tech. Sci. **Anatoliy NIKOLAEV**, Nanomaterials Research Centre Kola Science Centre, Apatity, Russia;
Ph.D **Dimitar PESHEV**, professor of University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria;
Ph.D **Sergei TARASOV** professor of Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk, Russia;
Academician of Russian Academy of Science **Valentin CHANTURIYA**, Moscow, Russia;
Dr.Sci.Tech. **Arman SHAH**, professor of Universiti Pendidikan Sultan Idris, Tanjong Malim, Malaysia.

E x e c u t i v e s e c r e t a r y

Gulzhaina Kassymova

Address:
Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation
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) 298-45-19
E mail: journal@kims-imio.kz, product-service@kims-imio.kz
www.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, 2021

Г л а в н ы й р е д а к т о р доктор технических наук, профессор **Багдаулет КЕНЖАЛИЕВ**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Кандидат химических наук **Ринат АБДУЛВАЛИЕВ**, Институт Металлургии и Обогащения, Казахстан;
Ph.D, профессор **Ата АКЧИЛ**, Университет Сулеймана Демиреля, Испарта, Турция;
Ph.D, доцент, **Рухола АШИРИ**, Исфаханский технологический университет, Исфахан, Иран;
Академик НАН РК, профессор **Абдуали БАЕШОВ**, Казахстан;
Др. тех. н., профессор **Грейг БЭНКС**, Манчестерский столичный университет, Соединенное Королевство;
Доктор технических и физ.-мат. наук **Валерий ВОЛОДИН**, Институт Металлургии и Обогащения, Казахстан;
Др. тех. н., доцент **Нурхадиянто ДИДИК**, Джокьякартский государственный университет, Индонезия;
Др. тех. н., профессор Узак **ЖАПБАСБАЕВ**, КазНИТУ имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан;
Др. хим. н. **Лариса ЗЕМСКОВА**, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия;
Кан. хим. н. **Александр КАСИКОВ**, Институт химии имени Тананаева, Апатиты, Россия;
Др. хим. н., проф. **Зулхаир МАНСУРОВ**, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан;
PhD, доцент **МД Азри Отхуман МИДИН**, Научный Университет Малайзии, Гелугор, Малайзия;
Ph.D, профессор **Бражендра МИШРА**, Вустерский политехнический институт, Вустер, США;
Ph.D, профессор **Эль-Сайед НЕГИМ**, Национальный исследовательский центр, Каир, Египет;
Ph.D, доцент, **Мухаммад НУРАЗЛАН**, Образовательный университет Султана Идриса, Перак, Малайзия;
Др. тех. н. **Анатолий НИКОЛАЕВ**, Центр исследования наноматериалов, Апатиты, Россия;
Ph.D, профессор **Димитар ПЕШЕВ**, Университет химической технологии и металлургии, София, Болгария;
Ph.D, профессор **Сергей ТАРАСОВ**, Институт физики прочности и материаловедения, Томск, Россия;
Академик РАН, профессор **Валентин ЧАНТУРИЯ**, Москва, Россия;
Кан. хим. н., проф. **Арман ШАХ**, Педагогический университет Султана Идриса, Танджунг Малим, Малайзия.

О т в е т с т в е н н ы й с е к р е т а р ь

Гулжайна Касымова

Адрес редакции:
Институт Металлургии и Обогащения
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) 298-45-19
E mail: journal@kims-imio.kz, product-service@kims-imio.kz
www.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 облаcт и связи,
информатизации и средств массовой информации
Министерства информации и коммуникации Республики Казахстан
Свидетельство № 16180-Ж от 18 октября 2016 г.

© АО «Институт металлургии и обогащения», 2021

Crossref
UDK 66. 0: 544. 653. 22 (043.3)
DOI: 10.31643/2021/6445.23

creative commons

IRSTI 61.74.31

Synthesis and characterization of polypropylene glycol-graft-styrene

[1*]El-Sayed Negim, [1]Konysbay A.M., [2]Irmukhametova G., [2]Kalugin S.N.

[1] School of Chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, 106 Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan
[2] Department of Chemistry & Technology of Organic Materials, Natural Compounds and Polymers, al Faraby Kazakh National University, 71, al-Faraby av., 050040, Almaty, Kazakhstan

** Corresponding author email: elashmawi5@yahoo.com*

Received: *29 March 2021*
Peer reviewed: *18 May 2021*
Accepted: *13 July 2021*

ABSTRACT
Grafting polymerization based on polypropylene glycol (PPG) and styrene (St) was synthesized with different composition of styrene using the free radical technique in the presence of potassium persulphate as an initiator. The grafted copolymers (PPG-g-St) used different styrene composition (65/15, 65/25, 65/35), respectively. The grafted copolymers were investigated through FTIR (Fourier-transform spectroscopy), Differential scanning calorimeter and thermogravimetric analyzer. FTIR showed new peaks at 1450 cm^{-1} and 1135 cm^{-1} due to the grafting process of St on PPG. Thermal stability of grafted copolymer increases by increasing the ratio of styrene, while T_g decreases by increasing the ratio of styrene.
Keywords: Grafting, polymerization, styrene, copolymer, radical.

Information about authors:

El-Sayed Negim	Ph.D. professor, School of Chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-4370-8995. Email: elashmawi5@yahoo.com
Konysbay A. Malikkyzy	Master student, School of Chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan. Email: konysbaiaiman@gmail.com
Galiya Irmukhametova	Associate professor**.** School of Energy, Department of Chemistry & Technology of Organic Materials, Polymers and Natural Compounds, al Faraby Kazakh National University. ORCID ID: 0000-0002-1264-7974. Email: galiya.irm@gmail.com
Sergei N. Kalugin	Professor**,** School of Energy, Department of Chemistry & Technology of Organic Materials, Polymers and Natural Compounds, al Faraby Kazakh National. Email: kalugin_sn_org@mail.ru

Introduction

Polypropylene glycol (PPG) is a polymer with a broad industrial application, including biomedical mucoadhesive. In addition, PPG provides high chemical stability; and is a safe, biodegradable, and biocompatible polymer. Several researchers have distinguished chemical modification of polypropylene glycol via graft copolymerization. They have used different techniques, including anionic, cationic, free radical, and condensation polymerizations based on monomers type and direct attachment with functional polymer [1-7]. A series of polypropylene glycol-grafted-polyethyleneimines were synthesized with the grafting rate ranging from 9% to 19% [8]. Song et al., [9] reported that polypropylene glycol-grafted multi-walled polyurethane was synthesized based on the hydroxyl functionalized polyurethane through a two-step reaction. The obtained grafted copolymer can improve the rheological behavior of the polyurethane.

Ayman et al., [10] prepared PPG and grafted it with different molar ratios of maleic anhydride in the presence of dibenzoyl peroxide as a radical initiator. The obtained grafts were esterified different weights of polyethylene glycol monomethyl ether to produce nonionic surfactants. Do et al., [11] reported that the PPG-grafted polyimide precursor, poly (amic acid-*co*-amic ester), was synthesized via partial esterification of poly (amic acid) derived from pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) with bromo-terminated poly (propylene glycol) in the presence of K_2CO_3 in hexamethylphosphoramide and *N*-methyl pyrrolidone.

Maeda et al., [12] investigated the phase behaviour of graft copolymers in an aqueous

solution. The graft copolymers consist of PPG side chains and N, N-dimethylacrylamide, N-vinylimidazole, and N-isopropyl acrylamide as backbones. Phase transition temperatures of copolymers increased with increasing the content of N, N-dimethyl acrylamide, and N-vinyl imidazole and with an increase in the degree of ionization of the incorporated N-vinylimidazole units. Murat et al., [13] prepared thermoplastic amphiphilic grafted copolymers based on PPG and different molecular weight of polyethylene glycol (PEG) in the presence of a base via a "grafting to" technique. The hydrophilicity of the amphiphilic copolymers increases with the increasing PEG content in the copolymer while the mechanical properties decrease.

The present work was designed to study the preparation and characterization of polypropylene glycol-graft-styrene via FTIR (Fourier-transform spectroscopy), thermogravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC).

Experimental part

Materials: polypropylene glycol (PPG), styrene (St), potassium persulphate (KPS) and polyvinyl alcohol (PVA) were purchased from Sigma Aldrich.

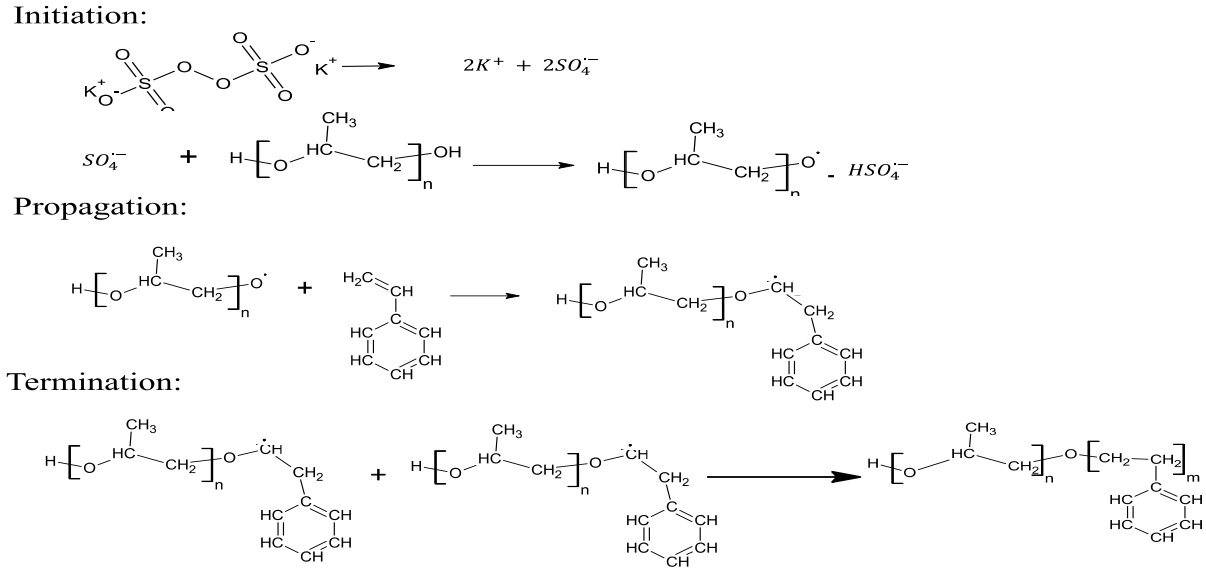
Preparation of PPG-Graft-St: Graft copolymerization was carried out in a 250 mL three-necked flask equipped with a thermometer, reflux condenser, and stirrer. The following procedure was used for the synthesis of grafting copolymers of polypropylene glycol (PPG) and styrene (St) with various ratios of St, i.e. [M1: (65: 15), M2: (65: 25), M3: (65: 35)]. PPG, PVA (0.1 gm) and water added to the flask and stirred continuously at a constant temperature of 60 °C. After the PPG was fully homogenous, the temperature of the system was strictly maintained at a required value. Freshly prepared potassium persulphate KPS solution about (5 mL) (0.74 mM) was added followed by dropwise addition of St. The reaction was conducted for two hours with stirring continued for another 20 min at room temperature.

Measurements: Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer 4000.0-400.0 cm^{-1} FTIR spectrophotometer. Thermogravimetric analyzer (TGA) was recorded on TGA/SDTA851^{e}, METTLER TOLEDO. Differential scanning calorimeter (DSC) were recorded on Pyris 1DSC, Perkin Elmer.

Results and discussion

Characterization of grafted copolymers

FTIR Spectra. FT-IR spectra of the PPG is shown in Figure 1a. Absorption peak at 3400 cm-1 due to the stretch OH group, peak at 3000 cm^{-1} for stretch C – H and 1100 cm^{-1} is ascribed to O – C group. Figure 1b presents the FTIR spectrum of grafted copolymer PPG-Graft-St.). The results showed new peaks at 1500 cm^{-1} and 2900 cm^{-1} correspond to (C = C) and (C-H) aromatic. It peaks at 1036 cm^{-1} which is attributed to stretch vibrations of C – O – C and confirm the point of grafting St unto PPG. Furthermore, the transmittance of the hydroxy group reduced more than 75% due to the grafting polymerization process as shown in Scheme 1.



Scheme 1 - Mechanism of grafted St on PPG

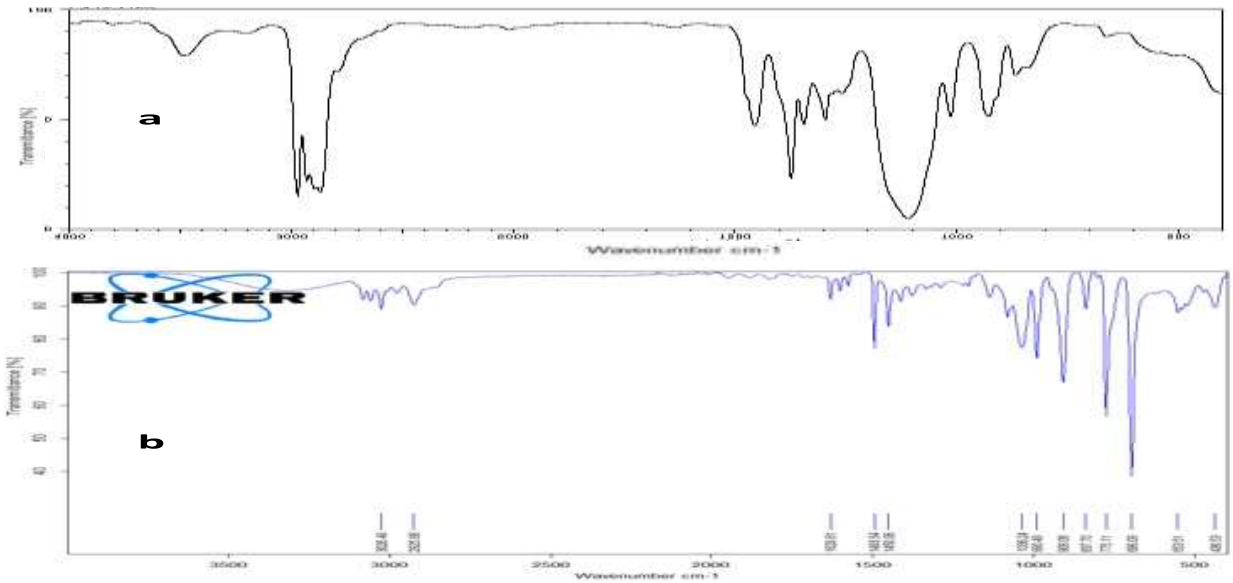


Figure 1 - FTIR spectra of (a) PPG and (b) PPG-Graft-St

TGA and DSC analysis

TGA in air at a heating rate of 10°C/min and DSC at about the same heating rate under nitrogen atmosphere is used to test the thermal activity of pure PPG and PPG-g-Styrene. Figure 2 – 5 show TGA and DSC analysis of pure PPG and PPG-g-Styrene. The thermal decomposition temperature of pure PPG and grafted PPG with a Styrene in different formulations is around 350 °C, as shown by TGA measurements.

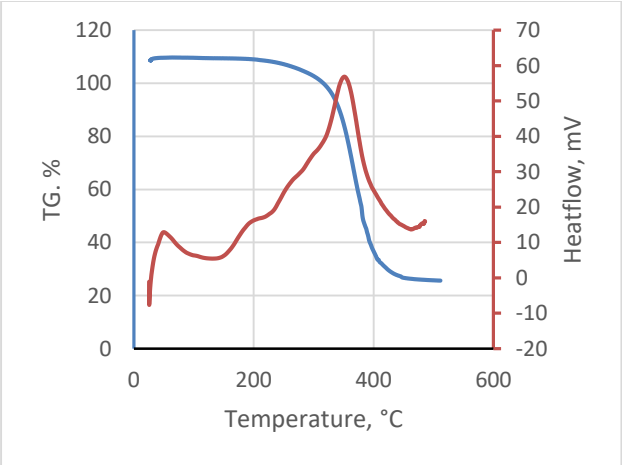


Figure 2 - TGA and DSC analysis of pure PPG

The TGA curves also show that pure PPG follows a one-step decomposition process, as shown in Figure 3. Between 200 and 500 °C occurs weight loss, which leads to total decomposition and CO_2 loss. Thermogravimetric curves can determine the quantitative phase composition of various substances. Therefore, our obtained samples are single-phase since they have one decomposition line. Thermal properties of samples shown in Table 1 illustrates the presence of styrene in the samples, with increasing of styrene in samples follows increasing in the temperature and amount of residual.

Table 1 - Thermal properties of samples obtained from TGA curve

Polymers	Temperature (°C)	Weight loss %	Residual %
PPG	200 - 420	74.32	25.68
M_1(65/15)	182 - 448	87.25	12.75
M_2(65/25)	235 - 467	83.54	16.46
M_3(65/35)	246 - 481	76.26	23.74

In DSC curves, peak area and the area bounded by the experimental curve and the baseline, which are proportional to the heat of reaction. Decomposition of prepared samples follow exothermic reaction. Moreover, a decrease of the peak area with increasing styrene indicates that the grafted polymer retains heat. The thermal characteristic from DSC analysis in Table 2, shows that the influence of styrene on glass transition, crystallization and melting temperatures is not big, but it still decreases [14, 15, 16, 17].

Table 2 - Thermal properties as samples from DSC curve

Polymer	T_g (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
PPG	58	144	354
M_1	58	112	354
M_2	54	114	360
M3	51	90	364

T_g: Glass translation temperature

T_c: Crystallization temperature

T_m: Melting temperature

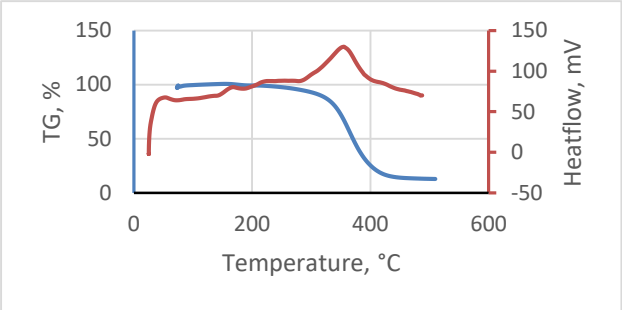


Figure 3. The TG and DSC analysis of PPG-graft-St (M1)

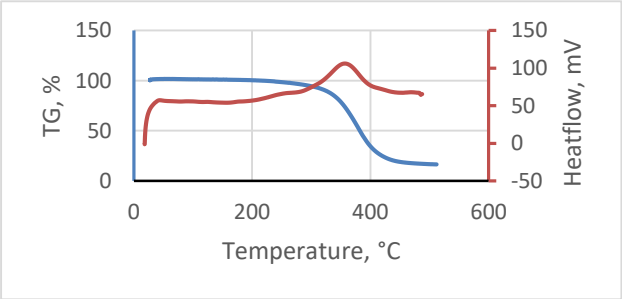


Figure 4. The TG and DSC analysis of PPG- graft -St (M2)

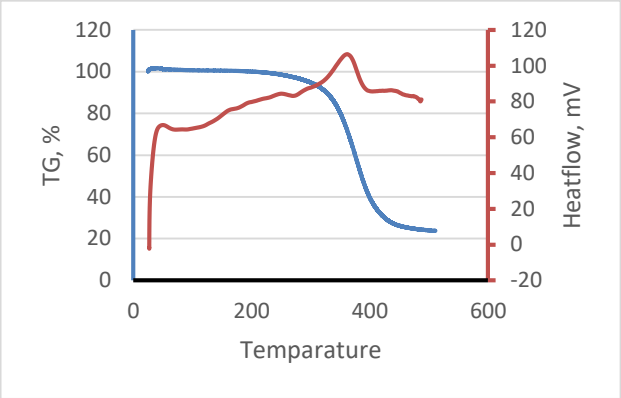


Figure 5. The TG and DSC analysis of PPG – graft- St (M3)

Conclusions

The grafted copolymers based on PPG and St were successfully prepared by grafting polymerization using free radical technique and potassium persulphate as an initiator. The grafted copolymer (PPG-Graft-St) showed an excellent thermal stability, however an increase in the ratio of styrene, thermal stability and T_g increase.

Conflicts of interest. On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Acknowledgments. The work was financially supported by Ministry of Science and Education of the Republic of Kazakhstan, program-targeted financing out of competitive procedures for 2021-2022. Project entitled “Development of new composite structural materials for the development of the innovative industry of the Republic of Kazakhstan”.

Cite this article as: El-Sayed Negim, Konysbay A.M., Irmukhametov G.S., Kalugin S.N. Synthesis and characterization of polypropylene glycol-graft-styrene. *Kompleksnoe Ispol’zovanie Mineral’nogo Syr’a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021, Volume 3, Issue 318, pp. 5-11. https://doi.org/10.31643/2021/6445.23

Стиролмен байланысқан полипропиленгликолдің синтезі және сипаттамасы

[1]Эльсайд Негим, [1]Конысбай А.М., [2]Ирмухаметова Г.С., [2]Калугин С.Н.

[1]Химиялық инженерия мектебі, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Уәлиханов к. 106, Алматы, 050010, Қазақстан
[2]Органикалық заттар, полимерлер және табиғи қосылыстар химиясы мен технологиясы кафедрасы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, 71, Әл-Фараби көш., 050040, Алматы, Казахстан

Мақала келді: *29 наурыз 2021*
Сараптамадан өтті: *18 мамыр 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Полипропиленгликоль (ППГ) және стирол (Ст) негізіндегі байланыстыру сополимеризациясы калий персульфаты инициаторының қатысуымен бос радикалды әдіспен әр түрлі құрамдағы стиролды қолдану арқылы синтезделді. Байланыстырылған сополимерлерде (ППГ-г-Ст) әр түрлі құрамдағы стирол (65/15, 65/25, 65/35) қолданылды. Байланыстырылған

Қабылданды: *13 шілде 2021*

сополимерлер FTIR, DSC және TGA көмегімен зерттелді. FTIR (Фурье түрлендіру спектроскопиясы) 1450 см$^{-1}$ және 1135 см$^{-1}$ деңгейлерінде жаңа төбелерді көрсетті, бұл ППГ-нің СТ-ға байланысу процесін дәлелдейді. Байлнысқан сополимердің жылу тұрақтылығы (DSC, TGA) стирол пропорциясының өсуімен жоғарылайды, ал Tg сополимердегі стирол үлесінің артуына байланысты азаяды.

Түйін сөздер: Байланысқан сополимеризация, полимеризация, стирол, полипропиленгликоль, сополимер, радикал.

Авторлар туралы ақпарат:

Эльсайд Негим — *PhD докторы, профессор, химия-инженерлік мектебі, Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан. ORCID идентификаторы: 0000-0002-4370-8995. Электрондық почта: elashmawi5@yahoo.com*

Қонысбай А.М. — *Магистрант, Химиялық инженерия мектебі, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан. Электрондық почта: konysbaiaiman@gmail.com*

Ирмухаметова Г.С. — *Профессор, органикалық заттар, полимерлер және табиғи қосылыстар химиясы мен технологиясы кафедрасы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, 71, Әл-Фараби көш., 050040, Алматы, Казахстан.* ORCID ID: 0000-0002-1264-7974. Email: galiya.irm@gmail.com

Калугин С. Н. — *Профессор, органикалық заттар, полимерлер және табиғи қосылыстар химиясы мен технологиясы кафедрасы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, 71, Әл-Фараби көш., 050040, Алматы, Казахстан.* Email: kalugin_sn_org@mail.ru

Синтез и характеристика полипропиленгликоля привитых стиролом

[1]Эльсайд Негим, [1]Конысбай А.М., [2]Ирмухаметова Г.С., [2]Калугин С.Н.

[1]Школа химической инженерии, Казахстанско-Британский технический университет, ул. Валиханова, 106, Алматы, 050010, Казахстан
[2]Кафедра химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан

Поступила: *29 марта 2021*
Рецензирование: *18 мая 2021*
Принята в печать: *13 июля 2021*

АННОТАЦИЯ

Привитая сополимеризация на основе полипропиленгликоля (ППГ) и стирола (Ст) была синтезирована с использованием стирола разного состава путём свободнорадикальной методики в присутствии персульфата калия в качестве инициатора. В привитых сополимерах (ППГ-г-Ст) было использована стирол разного состава (65/15, 65/25, 65/35). Привитые сополимеры исследовали с помощью FTIR, DSC и TGA. FTIR (Фурье-спектроскопия) показал новые пики при 1450 см$^{-1}$ и 1135 см$^{-1}$, которые доказывают процесс прививки Ст на ППГ. Термическая стабильность (DSC, TGA) привитого сополимера увеличивается с возрастанием доли стирола, в то же время Tg уменьшается за счет увеличения доли стирола в сополимере.

Ключевые слова: Привитая сополимеризация, полимеризация, стирол, полипропиленгликоль, сополимер, радикал.

Информация об авторах:

Эльсайд Негим — *Кандидат наук. профессор, Школа химического машиностроения, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан. ORCID идентификатор: 0000-0002-4370-8995. Эл. почта: elashmawi5@yahoo.com*

Конысбай А.М. — *Магистрант, Школа химического машиностроения, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан. Электронная почта: konysbaiaiman@gmail.com*

Ирмухаметова Г. С. — Проофессор, кафедра химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-1264-7974. Email: galiya.irm@gmail.com

Калугин С.Н. — Профессор, кафедра химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан. Email: kalugin_sn_org@mail.ru

Литература

[1] Kong H., Gao C., Yan D.Y. Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization **//** *J. Am. Chem. Soc*., **-** 2004**.**-Vol. 126, **P.**412-413.

[2] Qin S.H., Qin D.Q., Ford W.T., Resasco D.E., Herrera J.E. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting to and Grafting from Methods // *Macromolecules*, - 2004.- Vol. 37, Is. 3.- P. 752-757.

[3] Hong C.Y., You Y.Z., Wu D.C., Liu Y., Pan C.Y. Multiwalled Carbon Nanotubes Grafted with Hyperbranched Polymer Shell via SCVP *// Macromolecules,* - 2005.- Vol. 38, P. 2606-2611.

[4] Shaffer M.S.P., Koziol K. Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Commun.,* - 2002.- Vol.18, P. 2074-2075.

[5] Gao C., Jin Y.Z., Kong H., Whitby R.L.D., Acquah S.F.A., Chen G.Y., Qian H.H., Hartschuh A., Silva S.R.P., Henley S., Fearon P., Kroto H.W., Walton D.R.M. Polyurea-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Morphology, and Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.,* - 2005.- Vol. 109, P. 11925-11932.

[6] Hu H., Ni Y.C., Mandal S.K., Montana V., Zhao N., Haddon R.C., Parpura V. Polyethyleneimine functionalized single-walled carbon nanotubes as a substrate for neuronal growth // *J. Phys. Chem. B.,* - 2005.- Vol. 109, P. 4285–4289.

[7] Zhao B., Hu H., Yu A.P., Perea D., Haddon R.C. Synthesis and characterization of water soluble single-walled carbon nanotube graft copolymers // *J. Am. Chem. Soc.,* - 2005.- Vol. 127, P. 8197-8203.

[8] Long Y., Sun F., Liu C., Xie X. A family of polypropylene glycol-grafted polyethyleneimines reversibly // *Rcs Adv.,* - 2016.- Vol. 6, P. 23726-23736.

[9] Song, M., Xia H., Jin J., Chen L. Polypropylene glycol-grafted multi-walled carbon nanotube polyurethane // *Macromol. Chem. Phys.,* - 2006.- Vol. 207, P. 1945-1952.

[10] Ayman M.A., Ismail H.S., Elsaeed A.M., Fouad R.R., Fada A.A., Abdel-Rahman A.A.-H. Preparation and Application of Nonionic Polypropylene Oxide-Graft-Polyethylene Glycol Copolymer Surfactants as Demulsifier for Petroleum Crude Oil Emulsions // *Journal of Dispersion Science and Technology*., - 2013.- Vol. 34, P. 161-172.

[11] Do, J.-S., Zhu, B.; Han, S.H.; Nah, C.; Lee, M.-H. Synthesis of poly(propylene glycol)-grafted polyimide precursors and preparation of nanoporous polyimides // *Polymer International.,* - 2004.- Vol. 53, P. 1040-1046.

[12] Maeda Y., Tsubota M., Ikeda I. Temperature-responsive graft copolymers with poly (propylene glycol) side chains. Macromolecular // *Rapid Communications*., -2003.- Vol. 24, P. 242-245.

[13] Murat B., Abdulkadir A., Baki H., Olgun G., Kevin C., Mukerrem C. Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol // *Polymer Bulletin.,* -2010.- Vol. 64, P. 691-705.

[14] Bekbayeva L., El-Sayed Negim, Yeligbayeva G., Ganjian E. The effect of blend copolymers on physico-mechanical properties of mortar // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. 2019. 4 (311). Pages: 5–11. https://doi.org/10.31643/2019/6445.32

[15] Sabaa M.W., Mohamed N.A., Mohamed R.R., Khalil N.M., Abd El Latif SM. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan // *Carbohydr Polym.*, - 2010.- 79, P. 998–1005.

[16] Khalil E.S., Saad B., Negim E.S.M., Saleh M.I. Novel water-soluble chitosan derivative prepared by graft polymerization of dicyandiamide: synthesis, characterization and its antibacterial property // *Journal of Polymer Research*., -2015.- 22, P. 1-12.

[17] Negim E.S.M., Urkimbaeva P.I., Bekbayeva L., Muhammad B.H.O., Mohamad N. M., Mun G.A. Effect of acrylic acid on the mechanical properties of PVA/starch films // *Egyptian Journal of Chemistry.,* -2020.- 63, P. 1911-1919.

Reference

[1] Kong H., Gao C., Yan D.Y. Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization **//** *J. Am. Chem. Soc*., **-** 2004**.**-Vol. 126, **P.**412-413. (In Eng.).

[2] Qin S.H., Qin D.Q., Ford W.T., Resasco D.E., Herrera J.E. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting to and Grafting from Methods // *Macromolecules*, - 2004.- Vol. 37, Is. 3.- P. 752-757. (In Eng.).

[3] Hong C.Y., You Y.Z., Wu D.C., Liu Y., Pan C.Y. Multiwalled Carbon Nanotubes Grafted with Hyperbranched Polymer Shell via SCVP *// Macromolecules,* - 2005.- Vol. 38, P. 2606-2611. (In Eng.).

[4] Shaffer M.S.P., Koziol K. Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Commun.,* - 2002.- Vol.18, P. 2074-2075.

[5] Gao C., Jin Y.Z., Kong H., Whitby R.L.D., Acquah S.F.A., Chen G.Y., Qian H.H., Hartschuh A., Silva S.R.P., Henley S., Fearon P., Kroto H.W., Walton D.R.M. Polyurea-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Morphology, and Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.,* - 2005.- Vol. 109, P. 11925-11932. (In Eng.).

[6] Hu H., Ni Y.C., Mandal S.K., Montana V., Zhao N., Haddon R.C., Parpura V. Polyethyleneimine functionalized single-walled carbon nanotubes as a substrate for neuronal growth // *J. Phys. Chem. B.,* - 2005.- Vol. 109, P. 4285–4289. (In Eng.).

[7] Zhao B., Hu H., Yu A.P., Perea D., Haddon R.C. Synthesis and characterization of water soluble single-walled carbon

nanotube graft copolymers // *J. Am. Chem. Soc.,* - 2005.- Vol. 127, P. 8197-8203. (In Eng.).

[8] Long Y., Sun F., Liu C., Xie X. A family of polypropylene glycol-grafted polyethyleneimines reversibly // *Rcs Adv.,* - 2016.- Vol. 6, P. 23726-23736. (In Eng.).

[9] Song, M., Xia H., Jin J., Chen L. Polypropylene glycol-grafted multi-walled carbon nanotube polyurethane // *Macromol. Chem. Phys.,* - 2006.- Vol. 207, P. 1945-1952. (In Eng.).

[10] Ayman M.A., Ismail H.S., Elsaeed A.M., Fouad R.R., Fada A.A., Abdel-Rahman A.A.-H. Preparation and Application of Nonionic Polypropylene Oxide-Graft-Polyethylene Glycol Copolymer Surfactants as Demulsifier for Petroleum Crude Oil Emulsions // *Journal of Dispersion Science and Technology*., - 2013.- Vol. 34, P. 161-172. (In Eng.).

[11] Do, J.-S., Zhu, B.; Han, S.H.; Nah, C.; Lee, M.-H. Synthesis of poly(propylene glycol)-grafted polyimide precursors and preparation of nanoporous polyimides // *Polymer International.,* - 2004.- Vol. 53, P. 1040-1046. (In Eng.).

[12] Maeda Y., Tsubota M., Ikeda I. Temperature-responsive graft copolymers with poly (propylene glycol) side chains. Macromolecular // *Rapid Communications*., -2003.- Vol. 24, P. 242-245. (In Eng.).

[13] Murat B., Abdulkadir A., Baki H., Olgun G., Kevin C., Mukerrem C. Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol // *Polymer Bulletin.,* -2010.- Vol. 64, P. 691-705. (In Eng.).

[14] Bekbayeva L., El-Sayed Negim, Yeligbayeva G., Ganjian E. The effect of blend copolymers on physico-mechanical properties of mortar // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. 2019. 4 (311). Pages: 5–11. https://doi.org/10.31643/2019/6445.32 (In Eng.).

[15] Sabaa M.W., Mohamed N.A., Mohamed R.R., Khalil N.M., Abd El Latif SM. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan // *Carbohydr Polym.*, - 2010.- 79, P. 998–1005. (In Eng.).

[16] Khalil E.S., Saad B., Negim E.S.M., Saleh M.I. Novel water-soluble chitosan derivative prepared by graft polymerization of dicyandiamide: synthesis, characterization and its antibacterial property // *Journal of Polymer Research*., -2015.- 22, P. 1-12. (In Eng.).

[17] Negim E.S.M., Urkimbaeva P.I., Bekbayeva L., Muhammad B.H.O., Mohamad N. M., Mun G.A. Effect of acrylic acid on the mechanical properties of PVA/starch films // *Egyptian Journal of Chemistry.,* -2020.- 63, P. 1911-1919. (In Eng.).

Crossref
ӘОЖ 31.31.15
DOI: 10.31643/2021/6445.24

creative commons

ҒТАМР 31.15.35

Adsorption methods for the extraction and seperation of rare earth elements. Review

[1]Jumadilov T.K., [1, 2*]Khimersen Kh., [3]Totkhuskyzy B., [4]Haponiuk J.

[1] JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan
[2] Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan
[3]Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan
[4]Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

**Corresponding author email: huana88@mail.ru*

Received: *27 April 2021*
Peer reviewed: *14 May 2021*
Accepted: *14 July 2021*

ABSTRACT
Rare earth elements play an important role in the production, energy, and high technology. Due to the rapid development of industry, the demand for rare earth metals is rising every day. Therefore, it is necessary to improve the extraction of rare earth metals from various sources to meet the demand for these elements. Currently, pyro- and hydrometallurgical technologies are used to extract rare earth metals from an ore and other secondary sources (industrial wastewater, acid drainage mines, etc.). Hydrometallurgical technologies include precipitation, extraction, adsorption, and ion exchange methods. Adsorption is one of the most effective methods for the extraction and separation of rare earth elements. Adsorption methods are highly selectivity to metal ions and have low emissions. However, not all adsorbents are effective in producing the same metal ions. This study provides an overview of the different adsorbents that can be used to extract rare earth elements from aquatic systems. Hydrogels and molecular polymers have been found to be cost-effective methods for high-grade rare earth metals. Further research is needed to ensure the performance of these systems.
Keywords: rare earth elements, adsorption, adsorbent, hydrogel, molecular polymers.

Information about authors

Jumadilov T.K.	*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher at JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Academician of the Russian Academy of Natural History, Almaty, Kazakhstan, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9505-3719; e-mail: jumadilov@mail.ru*
Khimersen Kh.	*PhD student at Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5138-5997, e-mail: huana88@mail.ru*
Totkhuskyzy B.	*PhD student at Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8119-668X, e-mail: bakytgul.sakenova@mail.ru*
Haponiuk J.	*Full professor, Department of Polymer Technology, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-6377-7050, e-mail: jozef.haponiuk@pg.edu.pl*

Сирек жер элементтерін бөліп алудың адсорбциялық әдістері. Шолу

[1] Джумадилов Т.К., [1,2*] Химэрсэн Х., [3]Тотхусқызы Б., [4]Хапонюк Ю.

[1]«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
[2]Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан
[3]Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті Алматы, Қазақстан
[4]Гданьск технологиялық университеті, Гданьск, Польша

**Автордың электрондық поштасы: huana88@mail.ru*

Алынған: *27 сәуір 2021*
Сараптама жасалды: *14 мамыр 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ
Сирек жер элементтері өндірісте, энергетика саласында және жоғары технологияларды дайындауда маңызды рөл атқарады. Индустрияның қарқынды дамуына орай сирек жер металдарына сұраныс күннен-күнге артуда. Сол себепті бұл элементтерге деген қажеттілікті қамтамасыз ету үшін, сирек жер металдарын әртүрлі көздерден алу жолдарын жетілдіру қажет. Қазіргі уақытта сирек жер металдарын кеннен және басқада екінші көздерден (өндірістік ағынды

Қабылданған: *14 шілде 2021*

сулар, қышқылды дренажды шахта және т.б.) бөліп алу үшін пиро және гидрометаллургиялық технологиялар қолданылады. Гидрометаллургиялық технологияларға тұндыру, экстракция, адсорбция және ион алмасу әдістері жатады. Адсорбция – бұл сирек жер элементтерін алудың және бөлудің ең тиімді әдістерінің бірі. Адсорбция әдістерінің метал иондарына сұрыптылығы жоғары және қоршаған ортаға бөлінетін зиянды қалдықтары аз. Бірақ адсорбенттердің барлығы бірдей метал иондарын бөліп алуда тиімді бола бермейді. Бұл зерттеуде сулы жүйелерден сирек жер элементтерін бөліп алу үшін қолдануға болатын әртүрлі адсорбенттерге шолу жасалды. Гидрогелдер мен молекулалық таңбалы полимерлердің сирек жер металдарына сұрыптылығы жоғары, экономикалық тұрғыдан тиімді әдістер екені анықталды. Ары қарай осы жүйелердің өнімділігіне көз жеткізу үшін тағы да зерттеулер жүргізу қажет.

Түйін сөздер: сирек жер элементтері, адсорбция, адсорбент, гидрогель, моекулалық таңбалы полимерлер.

Авторлар туралы ақпарат:

Джумадилов Т.Қ. — *Х.ғ.д., профессор, «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» Акционерлік қоғамы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9505-3719, электрондық пошта: jumadilov@mail.ru*

Химэрсэн Х. — *Ph.D докторант, Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5138-5997, электрондық пошта: huana88@mail.ru*

Тотхусқызы Б. — *Ph.D докторант, Қазақ Ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8119-668X, электрондық пошта: bakytgul.sakenova@mail.ru*

Хапонюк Ю. — *Профессор, Полимерлер технологиясы департаменті, Гданьск технологиялық университеті, Польша, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-6377-7050, электрондық пошта: jozef.haponiuk@pg.edu.pl*

Кіріспе

Менделеев периодтық жүйесіндегі лантаноидтар тобына жататын реттік нөмірі 57-ден 71-ге дейінгі элементтер сирек жер элементтері ретінде белгілі. Бұл атау олардың сиректігіне, құрылымдық шарттарына және геоғылыми мәселелеріне байланысты берілген [1]. Бұл элементтер жеңіл сирек жер элементтері (лантанннан европийге дейінгі элементтер) және ауыр сирек жер элементтері (иттрий және қалған лантаноидтар) болып екі топқа бөлінеді. Скандийдің иондық радиусы кішкентай болғандықтан бұл аталған екі топқа да жатпайды.

Сирек жер элементтері металлургия, химия, шыны, қорытпалар және мұнай өңдеудегі катализаторлар сияқты әр түрлі салаларда және тұрақты магниттер жасауда қолданылады [2]. Сондай-ақ олар қорғаныс технологияларында [3] және энергетика саласында, соның ішінде электромобильдер мен жел турбиналарында маңызды орын алады [4]. Технологияның, индустрияның дамуына орай табиғи ресурстарды пайдалану күннен-күнге артып келе жатқандықтан болашақта сирек жер металдарының нарығы 13,7% өседі деп күтілуде [5].

Сирек жер элементтері жер қыртысында басқа қолданылып жүрген элементтерге қарағанда салыстырмалы түрде көп, бірақ жеткілікті түрде шоғырланбаған. Себебі сирек жер элементтерінің иондық радиустары (1-кесте) бір-біріне өте жақын болғандықтан көптеген минералдарда өзара ауыспалы болып келеді де, оларды бөлу қиынға соғады [6-9]. Бұл элементтер силикаттар, галогенидтер, карбонаттар, фосфаттар сияқты минералдарда кездескенімен, таза метал күйінде табылмаған [6, 10]. Қазіргі таңда сирек жер металдарын кеннен бөліп алу үшін пиро және гидрометаллургиялық технологиялар қолданылады. Пирометаллургиялық технологиялармен салыстырғанда гидрометаллургиялық әдістердің өзіндік артықшылықтары бар, себебі бұл әдістердің металды бөліп алу дәрежесі жоғары, болжамды, оңай басқарылады және тазалығы жоғары өнімдер береді [11].

Гидрометаллургиялық әдістерге тұндыру, экстракция, адсорбция және ион алмасу технологиялары жатады. Тұндыру - бұл сирек жер металдарын бөліп алудың ең қарапайым әдісі, бірақ бұл әдістің бірқатар кемшіліктері бар. Мысалы, қажетті металды алу үшін химиялық реагенттердің көп мөлшерін талап етеді, тұнба түзіледі және де концентрациясы төмен металдар үшін тиімсіз [12]. Еріткішпен экстракциялау әдісі әр түрлі ағын сулардан

металдарды алу үшін қолданылады. Сирек жер металдарын алу үшін экстрагенттің көптеген түрлері зерттелген, соның ішінде ди (2-этилгексил) фосфор қышқылы (HDEHP) [13], Cyanex 301, Cyanex 302 [14] және Cyanex 923, Cyanex 925 [15]. Алайда қолданыстағы экстрагенттер экстракция барысында басқа да металдарды қоса шығаратындықтан сирек жер металдарының қажетті таза мөлшерін алуды қиындатады [16].

Адсорбция – бұл адсорбент бетіне сирек жер элементтерінің иондары жиналып молекулалық жұқа қабат түзетін әдіс. Адсорбциялық әдістермен металдарды жоғары сұрыпты бөлуге және жоғары концентрациялық мәнге қол жеткізуге болады [17]. Сирек жер элементтерін бөліп алу үшін адсорбент бетінде метал иондарына сұрыпты функционалды топтар қолданылады. Сол себепті әртүрлі адсорбциялық колонкалар қажет болуы мүмкін [18]. Адсорбция концентрациясы төмен ерітінділерден де металдарды шығара алуы мүмкін, сондықтан бұл әдісті өндірістік ағынды суларды тазарту үшін қолдануға болады. Бұл өз кезегінде сирек жер элементтерін өндірістік ерітінділерден оңтайлы экстракциялап, қоршаған ортаның ластануын азайтуға мүмкіндік береді [19]. Сулы ерітінділерден сирек жер элементтерін бөліп алу үшін көптеген органикалық және бейорганикалық адсорбенттер қолданылды, мысалы цеолит [20], кремний диоксиді [21], наноматериалдар [22], белсенді көмір [23] және арзан материалдар [24].

Зерттеудің мақсаты сулы жүйелерден сирек жер элементтерін алуға және бөлуге қолданылатын адсорбенттерді зерттеу, адсорбциялық қабілеті жақсы, қолдануға қарапайым, бағасы арзан және қоршаған ортаға зиянды әсері төмен адсорбентті таңдау.

Кесте 1 - Сирек жер элементтерінің иондық радиустары [6, 7]

Сирек жер элементтері	Иондық радиусы, нм
La	1,061
Ce	1,034
Pr	1,013
Nd	0,995
Pm	0,979
Sm	0,964
Eu	0,95
Gd	0,938
Tb	0,923
Dy	0,908
Ho	0,894
Er	0,881
Tm	0,869
Yb	0,858
Lu	0,848
Se	0,66
Y	0,88

Зерттеу методологиясы

Зерттеу методологиясы сирек жер элементтерінің иондарын бөліп алуға және қалпына келтіруге арналған адсорбенттерге талдау жасау. Зерттеудің бұл этапында сирек жер элементтерінің иондарын алуға және бөлуге қолданылған әртүрлі адсорбенттерге (көміртекті адсорбенттер, биосорбенттер, гидрогелдер, молекулалық таңбалы полимерлер) шолу жасалған.

Зерттеу нәтижесі

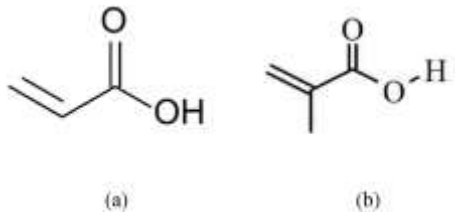
Көміртекті адсорбенттер. Активтелген көмір органикалық және бейорганикалық ластағыштарды шығаруда кеңінен қолданылып жүрген адсорбент [25]. Бұл адсорбенттің беттік қабаты үлкен (әдетте 800-1500 м^2/г) және беттік қабаты әр түрлі функционалды топтардан (мысалы, карбоксилдер, фенолдар, хинондар, лактондар) тұрады [26]. Бірақ белсенді көмірдің өзінің сирек жер элементтеріне сұрыптылығы төмен. Сондықтан белсенді көмірдің адсорбциялық қабілетін жоғарылату үшін сұрыптылығы төмен оттекті топтарды функционизациялап, көміртекті нанотүтікшелердің көмегімен көміртекті адсорбенттің беттік қабатын модификациялау қажет. Кано және оның әріптестері белсенді көмірді $KMnO_4$-мен модификациялап, сулы жүйелерден сирек жер элементтерін алууға қолданған [27]. Көміртекті адсорбенттің адсорбциялық қасиетін көтеруге Янничелли Зубиани басқа да авторлармен бірлесіп пентаэтилен аминді пайдалануды ұсынған. Бұл өңделген адсорбентпен сулы жүйеден La ионын экстракциялауда адсорбциялық қасиетінің екі есе жақсарғанын көрсеткен [28]. Алайда, көміртекті адсорбенттердің нарықтағы бағасы жоғары болғандықтан өнеркәсіпте қодану тиімсіз [29]. Олар коммерциялық ион алмастырғыштардан арзан болғанымен, биологиялық қалдықтардан алынған сорбенттерден анағұрлым қымбат [30].

Сондықтан сорбциялық қасиеті көміртекті адсорбенттермен бірдей, бірақ шығыны аз сорбенттер зерттелді.

Биосорбенттер. Биосорбенттерге табиғи материалдар, өндірістік қалдықтар, ауыл шаруашылығы қалдықтары, өсімдік материалдары және биоматериалдар жатады. Хитозандар - хитиннің деацетилденуінен алынған белгілі табиғи полисахарид. Ол кездейсоқ байланысқан D-глюкозамин және N-ацетил-D-глюкозамин бірліктерінен тұрады [31]. Хитозанның құрамындағы амин, ацетамидо және гидроксил топтары металды тиімді байланыстыруға мүмкіндік береді. Хитозан ауыр металдар мен органикалық бояғыштарды алуда кеңінен зерттелген [32]. Соңғы жылдары хитозан таза және түрлендірілген түрінде сирек жер элементтерімен [33,34] актинидтерді өндірістік және ядролық қалдықтардан қалпына келтіру үшін қолданылуда. Мысалы, фосфор ұнтағы қалдықтарын экологиялық қалпына келтіруге және сирек жер элементтерін қайта өңдеуге дигликолам қышқылымен түрлендірілген хитозан губкалары қолданылған. Y^{3+} және Eu^{3+} иондары үшін максималды сорбциялық сиымдылығы сәйкесінше 40,7 және 79,0 мг/г болған. Бұл осы әдістің сирек жер элементтерін алуға тиімді екенін көрсетеді [35]. Хитозанды иммобилизденген лигандамен түрлендіру арқылы алынған гибридті адсорбентті La (III), Y (III) және Sc (III) иондарын алуда пайдалану [36] сулы жүйелердегі сирек жер элементтеріне хитозан қосылыстарының тиімді адсорбент екенін көрсетті.

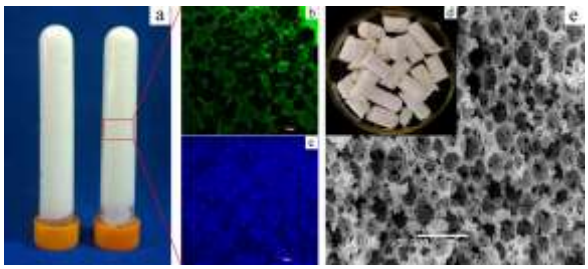
Алайда биосорбенттерді органикалық реагенттермен функционизациялау процесі көп еңбекті қажет етеді және тазалығы жоғары органикалық реагенттерді талап етеді, мұндай реагенттер салыстырмалы түрде қымбат. Сондықтан алынған гибридті биосорбенттерді арзан материалдар қатарына жатқызуға келмейді, бұл биосорбциялық әдістердің артықшылығын төмендетеді [37].

Гидрогелдер. Соңғы жылдары құрылымы үш өлшемді кеуекті полимерлі гидрогелдер сирек жер металдарының иондарын судан немесе сулы жүйелерден бөліп алуға арналған адсорбенттер ретінде сипатталып жүр [38]. Бұл үш өлшемді гидрофильді полимерлер судың көп бөлігін сіңіре алатындықтан, суда жақсы ісінеді және физикалық құрылымы өзгермейді. Гидрогелдер құрылымындағы карбон қышқылы, амин, гидроксил және сульфон қышқылының тобы сияқты гидрофильді функционалды топтардың есебінен сирек жер элементтерін сорбциялап комплекс түзетіндіктен, оларды сулы жүйелерден метал иондарын шығаруға қолдануға болады [39]. Өнеркәсіп және ауылшаруашылығы салаларында қанықпаған акрил қышқылы мен метакрил қышқылының мономерлері (құрылымы 1-суретте көрсетілген) негізінде алынған суперабсорбентті гидрогелдер [40] кеңінен қолданылады.



Сурет 1 - а) акрил қышқылы б) метакрил қышқылы

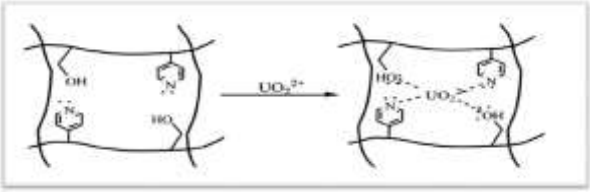
Ванг және оның әріптестері карбоксиметилцеллюлоза негізінде алынған жасушалы гидрогелдердің сирек жер элементтерінің иондарына сорбциясын зерттеген. 2-суретте көрсетілген жасушалы гидрогелдер 30 минут ішінде La (III) және Ce (III) иондары үшін максималды сорбциялық мәнге 384 мг /г және 333 мг /г жеткен [41].



Сурет 2 - Жасушалы гидрогелдер , (a және d) сандық фотосуреттері, (b және c) конфокальды кескіндері және (e) Ван мен әріптестерінің сканерлі электронды микроскоппен алған зерттеу нәтижелері

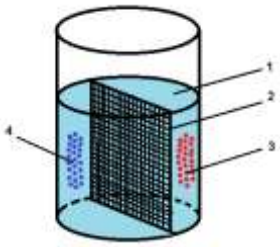
Сахинер және оның әріптестері су жүйелерінен UO^{2+} және Th^{4+} иондарын бөліп алу үшін 4-винилпиридинмен (4-ВП) 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) және магнитті композиттер негізінде алынған гидрогелдерге зерттеу жүргізген [42]. Синтезделген гидрогелдерді сулы ерітінділерден UO^{2+} және Th^{4+} иондарын бөлуге пайдалану себебі, 4-ВП-нің азот атомы метал иондарымен комплекс түзе алады, қосымша зарядталған гидрофобты топтар құра алады және оңай полимеризацияға ұшырайды. Бұл гидрогелдердің метал иондарымен әрекеттесуін күшейтеді.

Гидрогелдердің уранды сіңіру механизмі 3-суретте көрсетілген.



Сурет 3 - Уранның байланысу механизмі [42]

Отандық ғалым Джумадилов Т.Қ. зерттеу тобымен табиғаты қышқылдық және негіздік сирек тігілген полимерлік гидрогелдердің сорбциясына бірқатар зерттеулер жүргізген. Зерттеу нәтижелері жекелеген гидрогелдерге қарағанда, қышқылдық және негіздік гидрогелдер негізінде құрылған интергелді жүйелердің (4-сурет) сорбциялық қасиеттері анағұрлым жоғары болатынын анықтаған [43-46]. Полиакриқышқылының гидрогелі (ПАҚг) – поли-4-винилпиридин гидрогелі (П4ВПг) және полиакриқышқылының гидрогелі (ПАҚг) – поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелдері (П2М5ВП) негізінде құрылған интергелді жүйелердің церий ионына сорбциясын зерттеу барысында, жекелеген ПАҚ, П4ВП, П2М5ВП гидрогелдерінің церий иондарын алу дәрежесі сәйкесінше 63,33%, 56,67% және 50,00% болса, интергелді жүйелердің 17%ПАҚг - 83%П4ВПг және 33%ПАҚг - 67%П2М5ВПг қатынастарында сәйкесінше 92,33% және 90,67% церий иондары алынған [45].



Сурет 4 - Интергелді жүйе: 1 – тұз ерітіндісі, 2 – полипропиленді мембрана, 3 – қышқылдық гидрогель, 4 – негіздік гидрогель. Интергелді жүйелер – екі немесе одан да көп гидрогелдер мен ерітіндіден тұратын көп компонентті жүйелер (полимерлер арасында тікелей байланыс жоқ) [46]

Сулы жүйелерден метал иондарын бөліп алу үшін интергелді жүйелерді қолданудың келешегі зор. Себебі қолданыстағы аналогтармен салыстырғанда интергелді жүйелердің бірқатар артықшылықтары бар. Маңызды артықшылықтары: гидрогелдердің сұрыптылығын белгілі бір ионға өзгерту мүмкіндігі, гидрогелдердің иондарды сорбциялау жылдамдығын бақылау мүмкіндігі, гидрогелдердің регенерациясы мен иондарды бөлудің салыстырмалы жылдамдығы, иондарды бөлудің жоғары сұрыптылығы [47]. Гидрогелдермен адсорбциялау әдісі сулы ерітінділерді ластағыштардан тазалаудың арзан әрі қолайлы әдісі. Гидрогелдерді бірнеше рет қайталап сорбцияда пайдалануға болатындықтан қоршаған ортаға бөлінетін улы қалдықтардыңда мөлшері өте аз болады. Сол себепті бұл осы әдісті техникалық-экономикалық тұрғыдан маңызды және коммерциялық тұрғыдан тиімді етеді [39].

Молекулалық таңбалы полимерлер. Молекулалық таңбалы полимерлер (МТП немесе молекулалық импринтинг) - бұл жоғары молекулалық тануға қабілетті полимерлі материалдарды дайындау үшін кеңінен қолданылып жүрген әдіс. Молекулалық импринтингке негізделген полимерлер мақсатты молекуланың пішіні мен химиялық жадысын көрсетеді [48]. Мұндай полимерлер алу үшін (5-сурет) алдымен функционалды топпен ковалентті немесе ковалентсіз байланысқан мақсатты молекуланың шаблоны немесе матрицасы бар полимер синтезделеді, одан кейін синтезделген полимерден молекула шаблоны алынып тасталады да, орнында қайта байланысуға мүмкіндік беретін комплементарлы қуыстар қалады. Бұл молекулалық импринтингке мақсатты молекула бар үлгімен әсер еткенде, полимер матрицасындағы комплементарлы қуыстар қажетті ионды сіңіріп алады [49]. Молекулалық импринтинг процесінде полимерлік адсорбенттің сұрыптылығы функционалды мономерлердің ерекшелігіне, координациялық геометриясына, мақсатты иондардың координациялық санына және олардың зарядтары мен өлшемдеріне негізделген [50, 51].

Сурет 5 - Молекулалық импринтинг алу процесі [49]

Соңғы жылдары метал иондарын молекулалық таңбалы полимерлермен бөліп алу әдістеріне бірқатар зерттеулер жүргізілген [52-58]. Юсоф және оның әріптестері Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III) және Gd (III) экстракциясында

адсорбент ретінде La-ион импринтингті полимелерді қолданған. Зерттеу нәтижелері бұл әдістің радиусы мен зарядтары бірдей басқа иондарға қарағанда сирек жер элементтерінің иондары үшін сұрыптылығы өте жақсы екенін көрсеткен [59]. Долак әріптестерімен N-метакрилоиламидо фолий қышқылы негізінде синтезделген молекулалық таңбалы полимерлермен әртүрлі лантаноидтардың қатысында сулы ерітіндіден Nd(III) ионын сорбциялау процесіне зерттеу жүргізген. Полимермен Nd (III) иондары арасында 30 минутта байланысу тепе-теңдігі орнап, максималды сорбциялық мәнге (14,6 мг Nd (III)-1 полимерге) жеткен [60]. Джумадилов Т.Қ. зерттеу тобымен 4-винилпиридин және метакрил қышқылы мономерлері негізінде суспензиялық полимеризация әдісімен молекулалық таңбалы полимерлер (Ni^{2+} шаблонымен және шаблонсыз) синтездеген. Алынған МТП-дің (Ni^{2+} шаблонымен) сулы ерітіндідегі никель иондарына сорбциясы, шаблонсыз МТП-мен салыстырғанда жоғары болған [61].

Молекулалық таңбалы полимерлердің жан-жақты қолданылуы, атап айтқанда өндірістік ерітінділерден, ағынды сулардан, топырақтан және тамақ үлгілерінен метал иондарын сұрыптап алу, бөліп алу және сүзу зерттеудің жаңа бағыттарын ашуға мүмкіндік берді. МТП-дің көптеген артықшылықтары бар, мысалы, мақсатты молекулалар немесе иондар үшін жоғары сұрыпты, әр түрлі ортада тұрақты және оңай синтезделеді. Дегенмен, әлі де толық шешілмеген мәселелер бар, мысалы, синтезден кейін нашар өңделетіндігі, молекулалық орталықтардың әртүрлілігі, сорбциялық және десорбциялық процестердің күрделілігі [62].

Скандийді адсорбция әдісімен бөліп алу. Құрамында скандий, церий, лантан және алюминий бар үлгілік ерітіндіден скандийді бөліп алу үшін Нгием әріптестерімен гликоль амин қышқылы негізінде синтезделген шайырды қолданған. Сорбциядан кейін скандийді 80 °C температурада 2,0 M HCl ерітіндісімен бөліп алған. Нәтижесінде скандийдің максималды концентрациясы 540 мг/л-ге жетіп, ерітіндідегі скандидің концентрациясынан 27 есеге артқан. Бұл моназитті өңдеу кезінде түзілетін сулы ерітінділерден скандийді қалпына келтіруге болатынын көрсетеді [12].

Цзясянь Ма әріптестерімен лизинмен түрлендірілген (Fmoc-SBA-15) мезопоралы материал дайындап, Sc^{3+} сорбциясын тексерген. БЕТ (Брунауэра-Эммета-Теллера әдісі) бойынша беткі ауданы, кеуектің диаметрі және жалпы кеуектің көлемі сәйкесінше 223м^2/г, 58,2 Å және 0,35 см^3 /г екені анықталды. Sc^{+3} адсорбциясы алғашқы 10 минут ішінде көтеріліп, жүйеде тепе-теңдік орнаған [63].

Қазақстан Республикасында өндірістік ерітінділерден сирек жер элементтерінің иондарын сұрыптап бөліп алу үшін ион алмастырғыш шайырлар (ИОШ) кеңінен қолданылады. Қолданыстағы ион алмастырғыш шайырлар көбінесе сырттан (АҚШ, Франция) алынады. Бірақ бұл ион алмастырғыштардың метал иондарын шығару дәрежесі айтарлықтай жоғары емес және регенерациясы күрделі әрі көп уақытты талап етеді. Осы қиындықтарды шешу үшін Джумадилов зерттеу тобымен скандий, рений және неодим иондарына жоғары сұрыпты полимерлік жүйелерге зерттеу жүргізген. ПАҚг-П4ВПг интергелді жүйелерімен Sc иондарын бөліп алу дәрежесі 2-кестеде көрсетілген. Скандийдің негізгі бөлігі 50%ПАҚг-50%П4ВПг және 33%ПАҚг-67%П4ВПг қатынастарында 6 сағатта алынған. 48 сағатта 50%ПАҚг-50%П4ВПг қатынасында металдың ең көп бөлігі (94,3%) сорбцияланған [64].

Кесте 2 – ПАҚг-П4ВПг интергелді жүйелерімен Sc иондарын бөліп алу дәрежесі

τ, ч	η(Sc), %						
	ПАҚг-П4ВПг, мол.%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	13,2	13,5	15,2	22,3	18,7	12,8	8,2
1	18,9	21,7	23,4	35,6	29,8	19,3	11,2
2	27,3	30,1	33,8	53,4	48,3	28,7	18,6
6	39,9	48,8	53,6	76,8	73,9	44,5	30,4
24	58,4	72,3	77,7	89,7	84,5	69,8	50,1
48	63,7	74,9	89,6	94,3	92,8	73,5	56,9

Қорытынды

Экономика мен технологияның дамуында сирек жер элементтерінің алатын

орны ерекше. Олар электронды құрал-жабдықтар, автокөлік, аэроғарыш, зымыран өндірісінде, тіпті медициналық диагностикада қолданылады. Сирек жер металдарына деген сұраныстың артуы, бұл элементтерді минералдар, өндірістік ерітінділер сияқты әртүрлі көздерден экстракциялау және бөлу әдістерін жетілдіруге әсер етті. Адсорбция – бұл сирек жер элементтерін шығарудың және бөлудің ең тиімді әдістерінің бірі. Бұл зерттеуде адсорбция процесінде қолданылып жүрген көміртекті адсорбенттерге, бисорбенттерге, гидрогелдерге және молекулалық таңбалы полимерлерге шолу жасалды. Көміртекті адсорбенттермен биосорбенттер қоршаған ортаны қорғауда ең жақсы адсорбент. Бұл адсорбенттердің құрылымын өзгертіп, қосымша функционалды топтар енгізу арқылы адсорбциялық қабілетін жақсартуға болады. Алайда модификациялау және функционизациялау процестері күрделі болғандықтан, өндірісте қолдануға тиімсіз. Гидрогелді сорбенттерді сулы жүйелерден сирек жер элементтерін бөліп алуда қолданудың маңызы зор. Себебі гидрогелдер негізінде алынған интергелді жүйелерді қолданып, метал иондарын бірізді сұрыптап бөліп алуға болады. Интергелді жүйелердің қатынастарын өзгерту арқылы сирек жер элементтеріне сұрыптылығын басқаруға болады. Бұл әдіс қолдануға қарапайым әрі қоршаған ортаға әсері төмен. Молекулалық таңбалы полимерлер қазіргі уақытта үлкен қызығушылық тудыруда. Молекулалық импринтинг әдісімен алынған мұндай полимерлер әртүрлі матрицалардан мақсатты метал иондарын бөлуге, қалпына келтіруге және тазалауға мүмкіндік береді. Алайда әлі де шешімін таппаған кейбір мәселелер бар болғандықтан (сорбция және десорбция кинетикасы), алдағы уақытта осы бағытта кешенді зерттеулер жүргізіп, молекулалық импринтинг әдісін жетілдіру қажет.

Конфликт. Барлық авторлардың атынан корреспондент автор мүдделер қайшылығы (конфликт) жоқ деп мәлімдейді.

Осы мақалаға сілтеме: Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х., Тотхусқызы Б., Хапонюк Ю. Сирек жер элементтерін бөліп алудың адсорбциялық әдістері. Шолу // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.*. – 2021. – №. 3 (318), -б. 12-23. https://doi.org/10.31643/2021/6445.24

Cite this article as: Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B., Haponiuk J. (2021). Sïrek jer élementterin bölip alwdıñ adsorbcïyalıq ädisteri. Şolw [Adsorption methods for the extraction and seperation of rare earth elements. Review] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* Vol. 318, Issue 3, pp. 12-23. (In Kazakh). https://doi.org/10.31643/2021/6445.24

Адсорбционные методы извлечения редкоземельных элементов. Обзор

[1] Джумадилов Т. К., [1,2] Химэрсэн Х., [3]Тотхускызы Б., [4]Ю. Хапонюк

[1]АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
[2] Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан
[3]Казахский национальный женский педагогическийуниверситет, Алматы, Казахстан
[4]Гданьский технологический университет, Гданск, Польша

Поступила: *27 апреля 2021*
Рецензирование: *14 мая 2021*
Принята в печать: *14 июля 2021*

АННОТАЦИЯ

Редкоземельные элементы играют важную роль в промышленности, энергетике и в производстве высоких технологий. В связи с быстрым развитием промышленности растет спрос на редкоземельные элементы. Следовательно, чтобы удовлетворить спрос на эти элементы, необходимо улучшить способы извлечения редкоземельных металлов из разных источников.

В настоящее время для извлечения редкоземельных металлов из руды и других вторичных источников (промышленные сточные воды, шахты кислотного дренажа и т.д.) используются пиро- и гидрометаллургические технологии. Гидрометаллургические технологии включают методы осаждения, экстракции, адсорбции и ионного обмена. Адсорбция – один из самых эффективных методов извлечения и разделения редкоземельных элементов. Методы адсорбции высокоселективны к ионам металлов и имеют низкие выбросы. Однако не все

адсорбенты эффективны в производстве одних и тех же ионов металлов. В данном исследовании представлены различные виды адсорбентов, которые можно использовать для извлечения редкоземельных элементов из водных систем. Было обнаружено, что гидрогели и полимеры с молекулярными отпечатками являются более экономически выгодными для извлечения редкоземельных элементов. Для подтверждения высокоэффективности этих систем необходимы дальнейшие исследования.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, адсорбция, адсорбент, гидрогель, полимеры с молекулярными отпечатками.

Информация об авторах:

Джумадилов Т. К.	*Д.х.н., профессор, Акционерное общество «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Республика Казахстан, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9505-3719, эл.почта: jumadilov@mail.ru*
Химэрсэн Х.	*Ph.D докторант, Казахский Национальный педагогический университет им. Абая, г. Алматы, Республика Казахстан, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5138-5997, эл.почта: huana88@mail.ru*
Тотхускызы Б.	*Ph.D докторант, Казахский Национальный женский педагогический университет, г. Алматы, Республика Казахстан, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8119-668X, эл.почта: bakytgul.sakenova@mail.ru*
Хапонюк Ю.	*Профессор, Кафедра полимерных технологий, Гданьский технологический университет, Польша, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-6377-7050, e-mail: jozef.haponiuk@pg.edu.pl*

Әдебиеттер

[1] Atwood, D. A. (2012).The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications // Wiley: New York
[2] Jyothi R., Thenepalli T., Ahn J., Parhi P., Chung K., Lee J. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste // Journal of Cleaner Production, 267. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122048
[3] Pecht M.G., Kaczmarek R.E., Song X., Hazelwood D.A., Kavetsky R.A., Anand D.K. (2012). Center for Energetic Concepts Development Series Southern Maryland, ML, USA, 184.
[4] Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. (2014). Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact // Resources 3, 614, DOI: 10.3390/resources3040614.
[5] Ganguli R., Cook D.R. (2018). MRS Ener. Sustain. 5 DOI: 10.1557/mre.2018.7.
[6] Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E. (2013.) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals // Miner. Eng. 41, 97–114.
[7] Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2005). Extractive Metallurgy of Rare Earths // CRC press, NY, USA
[8] Kenzhaliyev B. K., Surkova T.Yu., Yessimova D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Complex use of mineral raw materials. №3, 5-9, DOI: 10.31643/2019/6445.22 www.kims-imio.kz
[9] Kenzhaliyev B. K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Complex use of mineral raw materials. №3, 64-75, DOI: 10.31643/2019/6445.30 www.kims-imio.kz
[10] Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R., Lee, J.Y. (2015). Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review // Miner. Eng. 79,102–115.
[11] Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—a review // Hydrometallurgy, 115–116, 30–51.
[12] Van Nguyen N., Iizuka A., Shibata E., Nakamura T. (2016). Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions // Hydrometallurgy 165, 51-56,
[13] Ochsenkühn-Petropulu M., Lyberopulu T., Parissakis G. (1995). Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method // Anal. Chim. Acta. 315, 231–237.
[14] Miao T., Qiong J., Wuping L. (2013). Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinolinewith cyanex301 or cyanex 302 // J. Rare Earths 31, 604–608.
[15] Li D.Q., Wang C. (1998). Solvent extraction of scandium (III) by cyanex 923 and cyanex 925 // Hydrometallurgy 48, 301–312.
[16] Naganawa H., Shimojo K., Mitamura H., Sugo Y., Noro J., Goto M. (2007). A new“green”extractant of the diglycolamic acid type for lanthanides // Solvent Extraction Research and Development, Japan 14, 151–160.
[17] Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. (2016). Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature // J. Mol. Liq., 221, 954–962.
[18] Rozelle P. L., Khadilkar A. B., Pulati N., Soundarrajan N., Klima M. S., Mosser M. M., Miller C. E., Pisupati S. V. (2016). A Study on Removal of Rare Earth Elements from U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange // Metall. Mater. Trans. E. 3(1), 6–17.
[19] Barros O., Costa L., Costa F., Lago A., Rocha V., Vipotnik Z., Silva B., Tavares T. (2019). Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater towards a Circular Economy // Molecules. 24(6), 1005.
[20] Abdel-Magied A. F., Abdelhamid H. N., Ashour R. M., Zoud X., Forsberg K. (2019). Hierarchical Porous Zeolitic Imidazolate Frameworks Nanoparticles for Efficient Adsorption of Rare-earth Elements // Micro. Meso. Mater. 278, 175–184. DOI: 10.1016/j. micromeso.2018.11.022.
[21] Callura J. C., Perkins K. M., Noack C. W., Washburn N. R., Dzombak D. A., Karamalidis A. K. (2018). Selective Adsorption of Rare Earth Elements onto Functionalized Silica Particles // Green Chem. 20(7), 1515–1526. DOI: 10.1039/C8GC00051D.

[22] Xu X., Zou J., Teng J., Liu Q., Jiang X. Y., Jiao F. P., Yu J. G., Chen X. Q. (2018). Novel High-gluten flour Physically Cross-linked Graphene Oxide Composites: Hydrothermal Fabrication and Adsorption Properties for Rare Earth Ions // Ecotox. Environ. Safe. 166, 1010. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.062.
[23] Babu C. M., Binnemans K., Roosen J. (2018). EDTA-Functionalized Activated Carbon for the Adsorption of Rare Earths from Aqueous Solutions // Ind. Eng. Chem. Res. 57(5), 1487–1497. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04274.
[24] Feng Y., Sun H., Hand L., Xue L., Chen Y., Yang L., Xing B. (2019). Fabrication of Hydrochar Based on Food Waste (FWHTC) and its Application in Aqueous Solution Rare Earth Ions Adsorptive Removal: Process, Mechanisms and Disposal Methodology // J. Clean. Prod. 212, 1423–1433. DOI: 10.1016/j. jclepro.2018.12.094.
[25] Yin C., Aroua M., Daud W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions // Sep. Purif. Technol. 52, 403, DOI:10.1016/j.seppur.2006.06.009.
[26] Chand Bansal R., Goyal M. (2005). Activated Carbon Adsorption // CRC Press, Boca Raton, FL, 487.
[27] Kano N., Pang M., Deng Y., Imaizumi H. (2017). Adsorption of Rare Earth Elements (Rees) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMno4) // J. Appl. Sol. Chem. Model. 6, 51–61. DOI: 10.6000/1929-5030.2017.06.02.1.
[28] Iannicelli-Zubiani E. M., Stampino P. G., Cristiani C., Dotelli G. (2018). Enhanced Lanthanum Adsorption by Amine Modified Activated Carbon // Chem. Eng. J. 341, 75–82. DOI: 10.1016/j. cej.2018.01.154.
[29] Hadjittofi L., Charalambous S., Pashalidis I. (2016). Biosorption-a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review // J. Rare Earths 34, 99, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.134.
[30] Westholm L.J., Repo E., Sillanpaa M. (2014). Filter materials for metal removal from mine drainage—a review // Environ. Sci. Pollut. Res 21, 9109.
[31] Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications // Prog. Polym. Sci.31, 603–632, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
[32] Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review // J. Mol. Liq. 214,175–191
[33] Qiu, X., Shen, Y., Yang, R., Zhang, H., & Zhao, S. (2017). Adsorption of RE^{3+} from aqueous solutions by bayberry tannin immobilized on chitosan // Environmental Technology, 1–8. DOI:10.1080/09593330.2017.1384072
[34] Roosen J., Binnemans K., (2014). Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers // J. Mater. Chem. A 2, 1530–1540, DOI: 10.1039/c3ta14622g.
[35] Bai R., Yang F., Zhang Y., Zhao Z., Liao Q., Chen P., Zhao P., Guo W., Cai C. (2018). Preparation of Elastic Diglycolamic-acid Modified Chitosan Sponges and Their Application to Recycling of Rare-earth from Waste Phosphor Powder // Carbohydr. Polym. 190, 255–261. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.059.
[36] Ramasamy D. L., Wojtuś A., Repo E., Kalliola S., Srivastava V., Sillanpaa M. (2017). Ligand Immobilized Novel Hybrid Adsorbents for Rare Earth Elements (REE) Removal from Waste Water: Assessing the Feasibility of Using APTES Functionalized Silica in the Hybridization Process with Chitosan // Chem. Eng. J. 330, 1370–1379. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.098.
[37] Bulgariu L,. Bulgariu D. (2018). Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution // Journal of Cleaner Production, 197, 875-885. https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261
[38] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., & Torab-Mostaedi, M. (2020). Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends // Separation & Purification Reviews, 1–28. DOI:10.1080/15422119.2020.1792930
[39] Shalla, A. H., Yaseen, Z., Bhat, M. A., Rangreez, T. A., & Maswal, M. (2018). Recent review for removal of metal ions by hydrogels. Separation Science and Technology, 1–12. DOI:10.1080/01496395.2018.1503307
[40] Ferfera-Harrar H., Aiouaz N., Dairi N. (2015). Synthesis and properties of chitosan graft-polyacrylamide/gelatin superabsorbent composites for wastewater purification // Chem. Mole. Eng. 9 (7), 849-856.
[41] Zhu Y., Wang W., Zheng Y., Wang F., Wang A. (2016). Rapid Enrichment of Rare-earth Metals by Carboxymethylcellulose-based Open-cellular Hydrogel Adsorbent from HIPEs Template // Carbohydr. Polym. 141, 51–58. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.003.
[42] Zay O., Ekici S., Aktas N., Sahiner N. P (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO^{2+} and Th^{4+} from aqueous environments // Journal of Environ. Manag., 92: 3121. 2011, DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.08.004
[43] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskalieva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in integral system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // Chem.Chem. Technol. Vol. 9, No. 4, 2015
[44] Кондауров, Р. Г., Химэрсэн, Х., Ескалиева, Г. К., Хакимжанов, С.А. (2018). Аномальная сорбция ионов лантана взаимно активированными гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина при их дистанционном взаимодействии / науч. рук. Т. К. Джумадилов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, Томск : Изд-во ТПУ, 523-524.
[45] Jumadilov T. K., Kondaurov R. G. (2018). Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in integrel systems in cerium ions sorption process // Khim. Zh. Kazakhstana, 2 (62), 254-262
[46] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. (2019). Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // Chem. Chem. Technol.,13, 4, 451–458, DOI: 10.23939/chcht13.04.451
[47] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. (2015). Intergel systems in recovery of precious and rare earth metals // Intern.journal of applied and fundamental research, No. 1, URL: http://www.science-sd.com/460-24777

[48] Uzun L., Turner A.P.F. (2016). Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential // Biosensors and Bioelectronics, 76: 131–144.
[49] Culver H. R., Peppas N. A. (2017). Protein-Imprinted Polymers: The Shape of Things to Come? // Chemistry of Materials, 29(14), 5753 –5761. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01936
[50] Ye L., Mosbach K. (2001). Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: a new sensor concept // J. Am. Chem. Soc. 123, 2901.
[51] Zhang L., Cheng G., Fu C. (2003). Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization // React. Funct. Polym. 56, 167.
[52] Taher A., Somaye A. (2013). Synthesis of nano-sized Eu^{3+}-imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium // Talanta, 106, 431.
[53] Gao B. J., Zhang Y. Q., Xu Y. (2014). Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials // Hydrometal. 150, 83.
[54] Ibrahim D., Rustem K., Deniz H., Arzu E., Rıdvan S. (2015). Ionimprinted polymers for selective recognition of neodymium(III) in environmental samples // Ind. Eng. Chem. Res., 54, 5328.
[55] Fu J. Q., Wang X. Y., Li J. H., Ding Y. J., Chen L. X. (2016). Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of Hg^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions // RSC Adv.6, 44087.
[56] Wang J. J, Wei J., Li J. (2016). Straw-supported ion imprinted polymer sorbent prepared by surface imprinting technique combined with AGET ATRP for selective adsorption of La^{3+} ions // Chem. Eng. J., 293, 24.
[57] Liu Y., Qiu J., Jiang Y. H., Liu Z. C., Meng M. J., Ni L., Qin C. C., Peng J. B. (2016). Selective Ce(III) ion-imprinted polymer grafted on Fe3O4 nanoparticles supported by SBA-15 mesopores microreactor via surface-initiated RAFT polymerization // Microporous Mesoporous Mater., 234, 176.
[58] Gong C., Li Z., Liu L., Wei Y., Yang X., Chow C., Tang Q. (2017). Photocontrolled extraction of uric acid from biological samples based on photoresponsive surface molecularly imprinted polymer microspheres // J. Sep. Sci. 40, 1396−1402.
[59] Yusoff M. M., Mostapa N. R. N., Sarkar M. S., Biswas T. K., Rahman M. L., Arshad S. E., Sarjadi M. S., Kulkarni A. D. (2017). Synthesis of Ion Imprinted Polymers for Selective Recognition and Separation of Rare Earth Metals. // J. Rare Earths. 35(2), 177–187. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60897-4.
[60] Dolak I., Kecili R., Hür D., Ersöz A., Say R. (2015). Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples // Ind. Eng. Chem. Res. 54, 5328−5335. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00212
[61] Jumadilov T.K., Imangazy A.M., Kondaurov R.G., Khimersen H. (2020). Synthesis of Molecular Imprinted Polymers for Metal Ions Sortion // International Scientific Conference, CHTAB Publishing House “UNIVERSAL” Tbilisi, 133-139
[62] Shakerian F., Kim K.H., Kwon E., Szulejko J. E., Kumar P., Dadfarnia S., Haji Shabani A. M. (2016). Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions // TrAC Trends in Analytical Chemistry, 83, 55–69. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.001
[63] Ma J., Wang Z., Shi Y., Li Q. (2014). Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements, RSC Adv. 4, 41597–41604.
[64] Джумадилов, Т.К., Кондауров, Р.Г. (2020). Инновационные функциональные соединения для применения в перспективных технологиях: монография. Алматы, 3-34

Reference

[1] Atwood, D. A. (2012).The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications // Wiley: New York
[2] Jyothi R., Thenepalli T., Ahn J., Parhi P., Chung K., Lee J. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste // Journal of Cleaner Production, 267. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122048 (in Eng).
[3] Pecht M.G., Kaczmarek R.E., Song X., Hazelwood D.A., Kavetsky R.A., Anand D.K. (2012). Center for Energetic Concepts Development Series Southern Maryland, ML, USA, 184 (in Eng).
[4] Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. (2014). Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact // Resources 3, 614, DOI: 10.3390/resources3040614 (in Eng).
[5] Ganguli R., Cook D.R. (2018). MRS Ener. Sustain. 5 DOI: 10.1557/mre.2018.7 (in Eng).
[6] Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E. (2013.) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals // Miner. Eng. 41, 97–114 (in Eng).
[7] Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2005). Extractive Metallurgy of Rare Earths // CRC press, NY, USA (in Eng).
[8] Kenzhaliyev B. K., Surkova T.Yu., Yessimova D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Complex use of mineral raw materials. №3, 5-9, DOI: 10.31643/2019/6445.22 (in Eng).
[9] Kenzhaliyev B. K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Complex use of mineral raw materials. №3, 64-75, DOI: 10.31643/2019/6445.30 (in Eng).
[10] Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R., Lee, J.Y. (2015). Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review // Miner. Eng. 79,102–115. (in Eng).
[11] Syed S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—a review // Hydrometallurgy, 115–116, 30–51 (in Eng).
[12] Van Nguyen N., Iizuka A., Shibata E., Nakamura T. (2016). Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions // Hydrometallurgy, 165, 51-56. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.016 (in Eng).

[13] Ochsenkühn-Petropulu M., Lyberopulu T., Parissakis G. (1995). Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method // Anal. Chim. Acta. 315, 231–237. (in Eng).
[14] Miao T., Qiong J., Wuping L. (2013). Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinolinewith cyanex301 or cyanex 302 // J. Rare Earths 31, 604–608 (in Eng).
[15] Li D.Q., Wang C. (1998). Solvent extraction of scandium (III) by cyanex 923 and cyanex 925 // Hydrometallurgy 48, 301–312. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00080-7 (in Eng).
[16] Naganawa H., Shimojo K., Mitamura H., Sugo Y., Noro J., Goto M. (2007). A new"green"extractant of the diglycolamic acid type for lanthanides // Solvent Extraction Research and Development, Japan 14, 151–160. (in Eng).
[17] Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. (2016). Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature // J. Mol. Liq., 221, 954–962. (in Eng).
[18] Rozelle P. L., Khadilkar A. B., Pulati N., Soundarrajan N., Klima M. S., Mosser M. M., Miller C. E., Pisupati S. V. (2016). A Study on Removal of Rare Earth Elements from U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange // Metall. Mater. Trans. E. 3(1), 6–17. (in Eng).
[19] Barros O., Costa L., Costa F., Lago A., Rocha V., Vipotnik Z., Silva B., Tavares T. (2019). Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater towards a Circular Economy // Molecules. 24(6), 1005 (in Eng).
[20] Abdel-Magied A. F., Abdelhamid H. N., Ashour R. M., Zoud X., Forsberg K. (2019). Hierarchical Porous Zeolitic Imidazolate Frameworks Nanoparticles for Efficient Adsorption of Rare-earth Elements // Micro. Meso. Mater. 278, 175–184. DOI: 10.1016/j. micromeso.2018.11.022. (in Eng).
[21] Callura J. C., Perkins K. M., Noack C. W., Washburn N. R., Dzombak D. A., Karamalidis A. K. (2018). Selective Adsorption of Rare Earth Elements onto Functionalized Silica Particles // Green Chem. 20(7), 1515–1526. DOI: 10.1039/C8GC00051D (in Eng).
[22] Xu X., Zou J., Teng J., Liu Q., Jiang X. Y., Jiao F. P., Yu J. G., Chen X. Q. (2018). Novel High-gluten flour Physically Cross-linked Graphene Oxide Composites: Hydrothermal Fabrication and Adsorption Properties for Rare Earth Ions // Ecotox. Environ. Safe. 166, 1010. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.062 (in Eng).
[23] Babu C. M., Binnemans K., Roosen J. (2018). EDTA-Functionalized Activated Carbon for the Adsorption of Rare Earths from Aqueous Solutions // Ind. Eng. Chem. Res. 57(5), 1487–1497. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04274 (in Eng).
[24] Feng Y., Sun H., Hand L., Xue L., Chen Y., Yang L., Xing B. (2019). Fabrication of Hydrochar Based on Food Waste (FWHTC) and its Application in Aqueous Solution Rare Earth Ions Adsorptive Removal: Process, Mechanisms and Disposal Methodology // J. Clean. Prod. 212, 1423–1433. DOI: 10.1016/j. jclepro.2018.12.094 (in Eng).
[25] Yin C., Aroua M., Daud W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions // Sep. Purif. Technol. 52, 403, DOI:10.1016/j.seppur.2006.06.009 (in Eng).
[26] Chand Bansal R., Goyal M. (2005). Activated Carbon Adsorption // CRC Press, Boca Raton, FL, 487 (in Eng).
[27] Kano N., Pang M., Deng Y., Imaizumi H. (2017). Adsorption of Rare Earth Elements (Rees) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMno4) // J. Appl. Sol. Chem. Model. 6, 51–61. DOI: 10.6000/1929-5030.2017.06.02.1 (in Eng).
[28] Iannicelli-Zubiani E. M., Stampino P. G., Cristiani C., Dotelli G. (2018). Enhanced Lanthanum Adsorption by Amine Modified Activated Carbon // Chem. Eng. J. 341, 75–82. DOI: 10.1016/j. cej.2018.01.154 (in Eng).
[29] Hadjittofi L., Charalambous S., Pashalidis I. (2016). Biosorption-a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review // J. Rare Earths 34, 99, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.134 (in Eng).
[30] Westholm L.J., Repo E., Sillanpaa M. (2014). Filter materials for metal removal from mine drainage—a review // Environ. Sci. Pollut. Res 21, 9109 (in Eng).
[31] Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications // Prog. Polym. Sci.31, 603–632, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001 (in Eng).
[32] Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review // J. Mol. Liq. 214,175–191 (in Eng).
[33] Qiu, X., Shen, Y., Yang, R., Zhang, H., & Zhao, S. (2017). Adsorption of RE^{3+} from aqueous solutions by bayberry tannin immobilized on chitosan // Environmental Technology, 1–8. DOI:10.1080/09593330.2017.1384072 (in Eng).
[34] Roosen J., Binnemans K., (2014). Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers // J. Mater. Chem. A 2, 1530–1540, DOI: 10.1039/c3ta14622g (in Eng).
[35] Bai R., Yang F., Zhang Y., Zhao Z., Liao Q., Chen P., Zhao P., Guo W., Cai C. (2018). Preparation of Elastic Diglycolamic-acid Modified Chitosan Sponges and Their Application to Recycling of Rare-earth from Waste Phosphor Powder // Carbohydr. Polym. 190, 255–261. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.059 (in Eng).
[36] Ramasamy D. L., Wojtuś A., Repo E., Kalliola S., Srivastava V., Sillanpaa M. (2017). Ligand Immobilized Novel Hybrid Adsorbents for Rare Earth Elements (REE) Removal from Waste Water: Assessing the Feasibility of Using APTES Functionalized Silica in the Hybridization Process with Chitosan // Chem. Eng. J. 330, 1370–1379. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.098 (in Eng).
[37] Bulgariu L,. Bulgariu D. (2018). Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution // Journal of Cleaner Production, 197, 875-885. https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261 (in Eng).
[38] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., & Torab-Mostaedi, M. (2020). Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends // Separation & Purification Reviews, 1–28. DOI:10.1080/15422119.2020.1792930 (in Eng).
[39] Shalla, A. H., Yaseen, Z., Bhat, M. A., Rangreez, T. A., & Maswal, M. (2018). Recent review for removal of metal ions by hydrogels. Separation Science and Technology, 1–12. DOI:10.1080/01496395.2018.1503307 (in Eng).

[40] Ferfera-Harrar H., Aiouaz N., Dairi N. (2015). Synthesis and properties of chitosan graft-polyacrylamide/gelatin superabsorbent composites for wastewater purification // Chem. Mole. Eng. 9 (7), 849-856 (in Eng).
[41] Zhu Y., Wang W., Zheng Y., Wang F., Wang A. (2016). Rapid Enrichment of Rare-earth Metals by Carboxymethylcellulose-based Open-cellular Hydrogel Adsorbent from HIPEs Template // Carbohydr. Polym. 141, 51–58. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.003 (in Eng).
[42] Zay O., Ekici S., Aktas N., Sahiner N. P (2011). (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO^{2+} and Th^{4+} from aqueous environments // Journal of Environ. Manag., 92: 3121. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.08.004 (in Eng).
[43] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskalieva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in integral system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // Chem.Chem. Technol. Vol. 9, No. 4, 2015 (in Eng).
[44] Kondaurov R. G., Khimersen Kh., Yeskalieva G.K., Khakimjanov S.A. (2018). Anomalnaya sorbsya ionov lantana vzaimno activirovannymy hydrogelyamy polymetacrylovoi kisloty i poly-4-vinilpiridina pri ikh distansionnom vzaimnodeistvii [Abnormal sorption of lanthanum ions by mutually activated hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4 vinylpyridine during their remote interaction] // Chimiya I chimicheskaya technology v XXI veke : materialy XIX Mejdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferensii studentov I molodykh uchenukh imeni professora L. P. Kuleva [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after Professor L.P. Kulev], Tomsk: izd-vo TPU, 523-524 (in Russ).
[45] Jumadilov T. K., Kondaurov R. G. (2018). Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in integrel systems in cerium ions sorption process // Khim. Zh. Kazakhstana, 2 (62), 254-262 (in Eng).
[46] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. (2019). Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // Chem. Chem. Technol.,13, 4, 451–458, DOI:10.23939/chcht13.04.451 (in Eng).
[47] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. (2015). Intergel systems in recovery of precious and rare earth metals // Intern.journal of applied and fundamental research, No. 1, URL: http://www.science-sd.com/460-24777 (in Eng).
[48] Uzun L., Turner A.P.F. (2016). Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential // Biosensors and Bioelectronics, 76: 131–144 (in Eng).
[49] Culver H. R., Peppas N. A. (2017). Protein-Imprinted Polymers: The Shape of Things to Come? // Chemistry of Materials, 29(14), 5753 –5761. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01936 (in Eng).
[50] Ye L., Mosbach K. (2001). Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: a new sensor concept // J. Am. Chem. Soc. 123, 2901 (in Eng).
[51] Zhang L., Cheng G., Fu C. (2003). Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization // React. Funct. Polym. 56, 167 (in Eng).
[52] Taher A., Somaye A. (2013). Synthesis of nano-sized Eu^{3+}-imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium // Talanta, 106, 431 (in Eng).
[53] Gao B. J., Zhang Y. Q., Xu Y. (2014). Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials // Hydrometal. 150, 83-91 https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.017 (in Eng).
[54] Ibrahim D., Rustem K., Deniz H., Arzu E., Rıdvan S. (2015). Ionimprinted polymers for selective recognition of neodymium (III) in environmental samples // Ind. Eng. Chem. Res., 54, 5328 (in Eng).
[55] Fu J. Q., Wang X. Y., Li J. H., Ding Y. J., Chen L. X. (2016). Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of Hg^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions // RSC Adv.6, 44087 (in Eng).
[56] Wang J. J, Wei J., Li J. (2016). Straw-supported ion imprinted polymer sorbent prepared by surface imprinting technique combined with AGET ATRP for selective adsorption of La^{3+} ions // Chem. Eng. J., 293, 24 (in Eng).
[57] Liu Y., Qiu J., Jiang Y. H., Liu Z. C., Meng M. J., Ni L., Qin C. C., Peng J. B. (2016). Selective Ce(III) ion-imprinted polymer grafted on Fe3O4 nanoparticles supported by SBA-15 mesopores microreactor via surface-initiated RAFT polymerization // Microporous Mesoporous Mater., 234, 176 (in Eng).
[58] Gong C., Li Z., Liu L., Wei Y., Yang X., Chow C., Tang Q. (2017). Photocontrolled extraction of uric acid from biological samples based on photoresponsive surface molecularly imprinted polymer microspheres // J. Sep. Sci. 40, 1396−1402 (in Eng).
[59] Yusoff M. M., Mostapa N. R. N., Sarkar M. S., Biswas T. K., Rahman M. L., Arshad S. E., Sarjadi M. S., Kulkarni A. D. (2017). Synthesis of Ion Imprinted Polymers for Selective Recognition and Separation of Rare Earth Metals. // J. Rare Earths. 35(2), 177–187. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60897-4 (in Eng).
[60] Dolak I., Kecili R., Hür D., Ersöz A., Say R. (2015). Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples // Ind. Eng. Chem. Res. 54, 5328−5335. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00212 (in Eng).
[61] Jumadilov T.K., Imangazy A.M., Kondaurov R.G., Khimersen H. (2020). Synthesis of Molecular Imprinted Polymers for Metal Ions Sortion // International Scientific Conference, CHTAB Publishing House "UNIVERSAL" Tbilisi, 133-139 (in Eng).
[62] Shakerian F., Kim K.H., Kwon E., Szulejko J. E., Kumar P., Dadfarnia S., Haji Shabani A. M. (2016). Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions // TrAC Trends in Analytical Chemistry, 83, 55–69. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.001 (in Eng).
[63] Ma J., Wang Z., Shi Y., Li Q. (2014). Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements, RSC Adv. 4, 41597–41604 (in Eng).
[64] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. (2020). Innovasionnye funksionalnye soedinenie dlya primenenya v perspektivnykh tekhnologiyakh [Innovative functional compounds for use in advanced technologies] monografya [monograp]. Almaty, 3-34 (in Russ).

Crossref
UDC 666.943
DOI: 10.31643/2021/6445.25

creative commons

IRSTI 61.35.09

Thermodynamic modeling of the synthesis of the main minerals of cement clinker from technogenic raw materials

[1*]Kolesnikov A. S., [1] Zhanikulov N. N., [1,2] Zhakipbayev B. Ye., [1]Kolesnikova O. G., [1] Kuraev R. M.

[1] M. Auezov South- Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan
[2] Silkway International University, Shymkent, Kazakhstan

** Corresponding author email: kas164@yandex.kz, ogkolesnikova@yandex.ru*

Received: *27 April 2021*
Peer reviewed: *19 May 2021* Accepted: *16 July 2021*

ABSTRACT
In this article, thermodynamic studies of modeling the formation of the main minerals of cement clinker as a function of the Gibbs energy (ΔG) on temperature were investigated. The temperature range of the studies was 873-1873 K. In the course of modeling studies, the reactions of formation of cement clinker minerals (C_2S - belite, C_3S - alite, C_3A – three calcium aluminates, C_4AF – four calcium aluminium ferrite) from standard raw materials and non – standard-technogenic raw materials containing non-ferrous metals were calculated. Equations describing the dependence of the Gibbs energy on temperature with approximation coefficients (R^2) equal to 0.99 are found. According to the results of the conducted studies, the beginning (Tb) temperatures of the course of the compared clinker formation reactions were determined, which were 1008 K for the standard reaction, and 1023 K for the non-standard reaction. It was found that the reactions begin to occur in the temperature intervals for the standard (1008 K – 1873 K), for the non - standard (1023 K - 1873 K). At the same time, the values at the initial stage of the course of the standard reaction have a more negative value of the Gibbs energy than the non-standard reaction. With a further increase in temperature, it becomes evident that the Gibbs energy of the non-standard reaction of mineral formation in the temperature range 1173-1873K becomes more negative in comparison with the values of the standard reaction and exceeds its values from 9 to 19.01%.

Keywords: Technogenic raw materials, processing waste, thermodynamics, Gibbs energy, cement clinker minerals, non-ferrous metals.

Information about authors:

Kolesnikov Alexandr Sergeevich	*Candidate of Technical Sciences, leading researcher of the Department of Science of Production and Innovation, Associate Professor of the Department «Life Safety and Environmental Protection», M. Auezov South- Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. Email: kas164@yandex.kz, orcid id: https://orcid.org/0000-0002-8060-6234*
Zhanikulov Nurgali Nadiruly	*Doctor of PhD, Senior Researcher of the Department of Science, Production and Innovation, M. Auezov South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. Email: nurgali.zhanikulov@mail.ru orcid id: https://orcid.org/ 0000-0002-0750-9753*
Zhakipbayev Bibol Yermuratovich	*Doctor of PhD, Senior Researcher of the Department of Science, Production and Innovation, M. Auezov South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. Vice-rector of the Science and Innovations, Silkway International University, Shymkent, Kazakhstan Email: bibol_8484@mail.ru orcid id: https://orcid.org/0000-0002-1412-7796*
Kolesnikova Olga Gennadievna	*Master of Engineering and Technology, Junior Researcher of the Department of Science, Production and Innovation, M. Auezov South- Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. Email: ogkolesnikova@yandex.ru, orcid id: https://orcid.org/0000-0001-6871-8367*
Kuraev Rasim Muradovich	*Master of Engineering and Technology, specialist of the highest qualification level of the Department of Science Production and Innovation, M. Auezov South- Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. Email: kuraevrm@yandex.ru, orcid id: https://orcid.org/ 0000-0001-9758-760X*

Introduction

Over the long-term period of intensive development of all industries in Kazakhstan, including the mining and metallurgical complex (MMC), more than 26 billion tons of solid production waste have accumulated, which is annually replenished in dumps by another 1 billion tons. Most of them (58%, or 15,1 billion tons) are waste from

the mining and metallurgical industries, considered an independent raw material base. In non-ferrous metallurgy (copper-aluminium, lead-zinc, gold-rare-metal industries), the total amount of waste reaches more than 5 billion tons, including rocks of associated mining and overburden - 72%, tailings of enrichment - 26 and metallurgical processing – 1,6 %. The area of land occupied by waste is more than 13 thousand hectares. The total amount of accumulated waste in the ferrous metallurgy of Kazakhstan (iron ore, chromium ore and manganese ore industries) is more than 6,2 billion tons, of which: associated mining and overburden — 92,8 %, enrichment-6,1 and metallurgical processing-1,1 %. The area of land occupied by waste is more than 15 thousand hectares [1].

The reasons for the formation of technogenic waste are the deterioration of the technological quality of ores, a significant lag in the technologies of extraction, processing and metallurgical processing from the changing characteristics of ore raw materials, an increase in the loss of mineral carriers of metals [2-10].

Society's consumption of natural resources is becoming an acute problem due to the quantitative growth of their use, which leads to environmental and other problems. The fact is that the country's MMC is special in terms of resources, since it is characterized by an increased level of resource consumption, which naturally increases as mining operations decrease, as well as due to the deterioration of the quality of minerals, mining-geological and mining-technical conditions for the development of deposits [1-15].

In Kazakhstan, the problem of increasing the resource productivity of MMC and its environmental safety has not yet been given due attention, because of which the traditional low level of productivity of the use of basic production resources and environmental safety provides reason to consider mining and metallurgical production as a whole as a factor hindering the overall economic and social development of the country [2, 15-27].

Solving the problem of increasing the resource productivity of MMC production and preserving the environment is becoming increasingly important. It will only increase over time, especially due to the increasing scarcity of natural resources as their available sources are exhausted. In accelerated scientific and technological progress, one of the main issues of economic policy is to ensure high production efficiency. With the ever-increasing shortage of natural resources, a special role is played by the rational, integrated and economical use of all types of raw materials. Therefore, in recent years, the recovery of raw materials from mining waste and their integrated use is a matter of national importance [3, 9-27].

The level of involvement of human-made industrial waste as secondary raw materials is frankly low, namely: in the context of ferrous metallurgy - 3,3%, in the context of the coal industry - 5,2% and in the context of non-ferrous metallurgy – 5,6%, which is a very low indicator concerning the developed economies of the world [3-28].

Most developed foreign countries have long practiced saving their mineral resources, intensively involving man-made deposits in processing, disposing of production waste, and developing technologies for processing this waste. For example, in the United States back in 1993, the share of secondary raw materials in the production of non-ferrous metals was: copper - 55 %, tungsten - 28 %, nickel - 25 %. A similar trend in secondary resources is observed in Canada, the United Kingdom, South Africa, Spain, and other countries [29].

In Canada, 40% of copper is recovered from copper mining waste containing 0,45% copper, thanks to new enrichment methods (heap acid leaching, heap pyrite and bacterial leaching). In the US, in the state of Montana, 2 tons of gold and 4 tons of silver are extracted annually from the Mandiski mine dumps containing 0,84 g/t of gold and 2,8 g/t of silver. In the state of Michigan, 60% of copper is extracted from the tailings of the enrichment (copper content – 0,3%). In Bulgaria, copper concentrate is obtained from waste containing 0,1 - 0,15% copper, the cost of which is 3 times lower than when it is obtained from natural raw materials. In the Republic of South Africa, 3,5 tons of gold and 696 tons of uranium per year are obtained from the dumps of gold recovery factories with a gold content of 0,53 g/t and 40 g/t uranium [29].

As the reserves of the developed fields are exhausted, human-made objects may become a priority. In some cases, the only source of mineral raw materials for numerous mining and metallurgical enterprises. At the same time, it should be borne in mind that the waste of mining and industrial production, representing a large reserve of raw materials for the extraction of metals and non-metals, at the same time are hotbeds of local or regional environmental pollution. The waste mass accumulated in dumps and tailings dumps with an average layer thickness of 20 m covers more than 1300 km^2. The annual increase in the area of alienated land is at least 85-90 km^2. The negative impact on the environment is manifested in an area

that is 10 times or larger than the area occupied by waste. A significant part of the alienated land is located in industrially developed areas, often within the borders of settlements and large cities [29].

One of such multi-tonnage wastes of technogenic nature is the tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores of the Balkhash processing plant located near the city of Balkhash (Kazakhstan), which during the economic activity of the processing plant for decades hurt the natural environment of the region. And from an ecological point of view, they are a hotbed of pollution of the surrounding natural environment, particularly the soil cover, the air basin, surface, and underground waters containing non-ferrous metals in their composition.

The Balkhash tailings storage facility is of particulary great interest, as it is one of the oldest in the industry and one of the largest tailings storage facilities in Kazakhstan. In addition, it is not located in a simple, arid zone, which significantly increases the impact of the tailing dump on the environment [1-3,15-29], it is in significant proximity to Lake Balkhash, which has a large, even enormous economic purpose [15-29].

The Balkhash processing plant, which owns the tailings storage facility, enriches copper-molybdenum ores from the Kounrad and Sayak deposits. During the day, the factory processes an average of 33,7 thousand tons of Kounrad and 9,5 thousand tons of Sayak ores. The enrichment waste is stored in the tailings storage facility.

In Kazakhstan, where 360-390 thousand tons of refined copper are produced annually [1-3, 30], the amount of copper ore flotation waste is growing by 1,8-2,5 million tons per year.

The result of many years of operation of the processing plant, which processes various ores, including copper-zinc ores, is the formation of production waste on the earth's surface on the territory of the enterprise or near it. Such formations are a relatively low content of non-ferrous metals and a decrease in the quality of processed ores. Natural leaching of stored formations [1-30].

In connection with the urgent problem of the need to dispose of waste from the Balkhash processing plant, based on the chemical composition of tailings from processing as secondary raw materials, they contain such valuable compounds and elements as SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, Cu, Zn; thus, they may be of interest to the silicate and metallurgical industries as aluminium - silicate - iron-containing raw materials and non-ferrous metals, respectively. Therefore, the tailings from the Balkhash processing plant are considered by us as secondary raw materials for their utilization by the method of complex processing as a raw material component in the high-temperature synthesis of cement clinker.

Study object, research methods, and calculation methods

Thermodynamic studies were carried out using the software package "HSC Chemistry 6.1", developed by the metallurgical company Outokumpu (Finland). The software package used in this work is based on the ideology of the European consortium SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), which is engaged in the development, support and distribution of high-quality databases. The SGTE structure is represented by specialized research centres in Germany, Canada, France, Sweden, the United Kingdom, and the United States. The database of the software package contains information about 22,000 individual substances [31].

To calculate the thermodynamic functions that characterize the individual, the substance used is stored in the database of the standard values of enthalpy H298, S298 entropy, and the polynomial coefficients A, B, C, D, by which the calculated value of the molar heat capacity at arbitrarily given temperature T according to equation (1).

Individual enthalpy of a substance at the temperature T, different from the standard, equal to 298 K, was calculated by the formula:

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^{T} C_p \, dT + \sum H_F \, , \qquad (1)$$

H_{298} - is the value of a given substance under standard conditions; C_p - is the molar heat capacity; $\sum H_F$ - is the enthalpy of phase transitions (polymorphic transformations, melting, evaporation).

The entropy value is defined as:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\sum H_F}{T} \, , \qquad (2)$$

Where S_{298} - is the entropy value of a given substance under standard conditions; C_p - is the molar heat capacity; - $\frac{\sum H_F}{T}$ – is the entropy of phase transitions (polymorphic transformations, melting, evaporation).

Table 1 - Calculation of the Gibbs energy of the reaction $12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+Fe_2O_3=$ $=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+12CO_2\uparrow$

T, K	*deltaH, kJ*	*deltaS, J/K*	*deltaG, kJ*	*K*	*Log(K)*
873.000	1447.213	1436.921	192.781	2.913E-012	-11.536
973.000	1379.154	1363.127	52.831	1.457E-003	-2.836
1073.000	1312.193	1297.626	-80.159	7.990E+003	3.903
1173.000	1253.513	1245.225	-207.136	1.678E+009	9.225
1273.000	1182.795	1187.380	-328.740	3.092E+013	13.490
1373.000	1110.083	1132.404	-444.708	8.317E+016	16.920
1473.000	1035.284	1079.827	-555.301	4.936E+019	19.693
1573.000	958.322	1029.283	-660.741	8.772E+021	21.943
1673.000	433.018	702.365	-742.039	1.479E+023	23.170
1773.000	347.830	652.963	-809.873	7.275E+023	23.862
1873.000	247.568	597.956	-872.403	2.147E+024	24,332

Results and its discussion

Having considered the chemical composition of the tailings from the enrichment, which according to various data [29, 30, 32,33] contains an average of SiO_2 - 53%, Al_2O_3 – 13,1%, CaO – 8,3%, Fe_2O_3 – 8,2%, MgO-0,55%, as well as residual non-ferrous metals CuS - 0,8%, ZnO - 0,5%. From which it follows that the tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores may be considered as a secondary mineral raw material for the cement industry as an aluminum-silicate component of the raw material mixture during synthesis cement clinker. Thus, we have modeled the conditions for the formation of the main minerals of cement clinker (Ca_3SiO_5 - alite, Ca_2SiO_4 - belite, $Ca_3Al_2O_6$ - tricalcium aluminate, $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ - four-calcium aluminoferrite) in the classic form. The standard chemical reaction was used as the basis of our research for comparison:

$$12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+Fe_2O_3=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4 +Ca_3Al_2O_6+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+12CO_2\uparrow \quad (3)$$

The results of the thermodynamic calculation of the possibility of the standard reaction (3) are shown in Table 1.

Based on the results of the calculation of the Gibbs energy (ΔGTo) of the reaction (3), shown in Table 1, it can be seen that the reaction is limited and begins to flow at T=1073K, reaching a Gibbs energy value of -80,159 kJ and with increasing temperature becomes more negative reaching a value of -872,403 KJ at T=1873K. Based on the results of the obtained values of the Gibbs energy as a function of temperature, we we found an equation describing the dependence of the Gibbs energy on the temperature of the reaction (3) and were able to determine the temperature of the beginning (Tb) of the reaction (3). Thus, the dependence of the Gibbs energy on the reaction temperature (3) is described by the following equation (and has an approximation coefficient R^2=0,99):

$$\Delta G_T^o = -1437\ln(T) + 9933.6 \quad (4)$$

And the temperature of the beginning of the reaction (Tb) according to equation (4) was 1008K.

Based on the chemical composition of the tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores, we considered the following non-standard reaction to obtain information on the formation of the main minerals of cement clinker with simultaneous distillation of zinc into the gas phase:

$$12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO+ZnS+ +2CuO=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6+ +Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+MgO+Zn\uparrow+2Cu+ +12CO_2\uparrow+SO_2\uparrow \quad (5)$$

The calculation of the Gibbs energy (ΔGT^o) of the reaction (5) ais shown in Table 2. Table 2 shows that the non-standard reaction (5) is limited and begins to flow at T=1073K, reaching a Gibbs energy value of -71.262 kJ. With increasing temperature becomes more negative getting a value of -1077,296 kJ at T=1873K.

Based on the results of the obtained values of the Gibbs energy as a function of temperature, we

Table 2 - Calculation of the Gibbs energy of the reaction $12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO+ZnS+2CuO=$ $=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+ +MgO+Zn\uparrow+2Cu+12CO_2\uparrow+SO_2\uparrow$.

T. K	*deltaH. kJ*	*deltaS. J/K*	*deltaG. kJ*	*K*	*Log(K)*
873.000	1779.155	1738.591	261.364	2.293E-016	-15.640
973.000	1708.063	1661.508	91.415	1.236E-005	-4.908
1073.000	1638.050	1593.022	-71.262	2.947E+003	3.469
1173.000	1576.335	1537.916	-227.641	1.374E+010	10.138
1273.000	1502.639	1477.635	-378.390	3.370E+015	15.528
1373.000	1453.366	1439.856	-523.556	8.316E+019	19.920
1473.000	1375.424	1385.070	-664.784	3.768E+023	23.576
1573.000	1196.041	1266.296	-795.842	2.690E+026	26.430
1673.000	665.874	936.380	-900.690	1.330E+028	28.124
1773.000	575.810	884.147	-991.782	1.665E+029	29.222
1873.000	470.661	826.459	-1077.296	1.113E+030	30.046

found an equation describing the dependence of the Gibbs energy on the temperature of the reaction (5) and were able to determine the temperature of the beginning (Tb) of the reaction (5). Thus, the dependence of the Gibbs energy on the temperature of the reaction (5) is described by the following equation (and has an approximation coefficient R^2=0,99):

$$\Delta G_T^o = -1801\ln(T) + 12484 \qquad (6)$$

And the temperature of the beginning of the reaction (Tb) according to equation (5) was 1023K.

A comparison of reaction (3) with reaction (5) shows that new reaction participants have appeared in reaction (5), in particular magnesium oxide, zinc sulfide, and copper oxide. At the same time, the course of these reactions in the temperature range of 873-1873 K is limited. Based on the results of the calculations in Tables 1 and 2, their flow is possible in the temperature range of 1073-1873K when negative values of ΔG are reached and is almost identical at the beginning temperature (Tb) of the reaction (3 and 5), where Tb was 1008K and 1023K, respectively, which is not a significant difference in high-temperature synthesis. At a temperature of 1073 K, the reaction ΔG (3) has a value of -80,159 kJ, and the reaction ΔG (5) has a less negative value of -71,262 kJ, which indicates a slight advantage of reaction (3) overreaction (5). However, with a further increase in temperature from 1173K to 1873K, the ΔG of the reaction (5) begins to have more negative values (from 227,641 kJ to -1077,296 kJ, respectively) than the values of the ΔG of the reaction (3), from 207,136 kJ to -872,403 kJ, respectively. This indicates the intensification of the reaction (3) due to the presence of zinc compounds, which contributes as a mineralizer not only to the intensification of the clinker formation reaction [34-46], but also to a decrease in the formation temperature of clinker minerals by approximately 100-120 K, which in the future when synthesizing cement clinker minerals, will help to save energy of the process.

Conclusions

Thus, based on the conducted research, we can draw the following conclusions:

- reaction $12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+Fe_2O_3=$ $=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+12CO_2\uparrow$ is limited and begins to occur at T=1073K, at a Gibbs energy value of -80,159 kJ and reaches a value of ΔG -872,403KJ at T=1873K;
- Tb of the reaction $12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+$ $+Fe_2O_3=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+$ $+12CO_2\uparrow$ was 1008K and is described by the equation $\Delta G_T^o = -1437\ln(T) + 9933,6$;
- reaction $12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO+$ $+ZnS+2CuO=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6+$ $+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+MgO+Zn\uparrow+2Cu+12CO_2\uparrow+SO_2\uparrow$ in the studied temperature range is limited and begins to flow at T=1073K, having a Gibbs energy of -71.262 kJ with an increase in the Gibbs energy to 1077,296 kJ at 1873K;
- Tb of the reaction $12CaCO_3+2SiO_2+2Al_2O_3+$ $+Fe_2O_3+MgO+ZnS+2CuO=Ca_3SiO_5+Ca_2SiO_4+Ca_3Al_2O_6$ $+Ca_4Al_2Fe_2O_{10}+MgO+Zn\uparrow+2Cu+12CO_2\uparrow+SO_2\uparrow$ was

1023K and is described by the following equation ΔG_T^o= -1801ln(T) + 12484;

- according to the reaction (5), it is theoretically possible to form the main minerals of cement clinker (similar to reaction 3), to distil zinc and sulfur-containing gases into the gas phase, for their further capture and processing.

- reaction (5) proceeds more intensively than reaction (3) in the temperature range 1173-1873K due to the participation of zinc in the reaction as an intensifier, which also contributes to a decrease in the process temperature by 100-120K compared to the standard reaction (3);

- at the initial stage of the flow at T=1073K, the reaction (3) has a more negative value of the Gibbs energy than the reaction (5), but with increasing temperature, it becomes obvious that the Gibbs energy of the reaction (5) in the temperature range 1173-1873K becomes more negative compared to the values of the reaction (3) and exceeds its values from 9 to 19,01%.

Conflicts of interest. On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant AP 08053015).

Cite this article as: Kolesnikov A. S., Zhanikulov N. N., Zhakipbayev B. Ye., Kolesnikova O. G., Kuraev R. M. Thermodynamic modeling of the synthesis of the main minerals of cement clinker from technogenic raw materials. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2021. №3 (318), pp. 24-34. https://doi.org/10.31643/2021/6445.25

Техногенді шикізаттардан цемент клинкерінің негізгі минералдарын синтездеуді термодинамикалық модельдеу

[1] Колесников А. С., [1] Жаникулов Н. Н., [1,2] Жакипбаев Б. Е., [1] Колесникова О. Г., [1] Кураев Р. М.

[1] М.Әуезов атындағы Оңтүстік-Қазақстан Университеті, Шымкент қ, Қазақстан
[2] Silkway Халықаралық университеті, Шымкент қ, Қазақстан

Мақала келді: *27 сәуір 2021*
Сараптамадан өтті: *19 мамыр 2021*
Қабылданды: *16 шілде 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Гиббс энергиясының (ΔG) температураға байланысты цемент клинкерінің негізгі минералдарының түзілуін модельдеуге термодинамикалық зерттеулер жүргізілді. Зерттеуді модельдеу барысында стандартты шикізаттан және құрамында түсті металдар бар стандартты емес - техногенді шикізаттан цемент клинкерінің (C_2S - белит, C_3S – алит, C_3A – үш кальций алюминаты, C_4AF – төрт кальций алюмоферрит) негізгі минералдарының түзілу реакцияларына есептеу жүргізілді. Модельдеу барысында Гиббс энергиясының апроксимация коэффициенттері (R^2) 0,99-ға тең температураға тәуелділігін сипаттайтын теңдеулер табылды. Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері бойынша клинкер түзілу реакцияларының басталу температурасы (Тб) анықталды. Негізгі стандартты реакция үшін (стандартты шикізатты қолдана отырып) 1008 К, ал стандартты емес реакция үшін (байыту қалдықтарын қолдана отырып) 1023 К құрады. Сондай-ақ, стандартты реакциялар (1008К – 1873К), стандартты емес (1023 К - 1873 К) реакциялар темпетатуралық интервалдарда басталатыны анықталды. Сонымен қатар, стандартты реакцияның бастапқы кезеңіндегі Гиббс энергиясының мәні стандартты емес реакцияға қарағанда теріс мәнге ие болады. Температура одан әрі жоғарылағанда 1173-1873 К температуралық интервалдағы стандартты емес минерал түзілу реакциясының Гиббс энергиясы, стандартты реакция мәндерімен салыстырғанда теріс болып, оның мәндері 9-дан - 19,01% - ға дейін асатыны айқын болады.

Түйін сөздер: техногенді шикізат, байыту қалдықтары, термодинамика, Гиббс энергиясы, цемент клинкерінің минералдары, түсті металдар.

Авторлар туралы ақпарат:

Колесников Александр Сергеевич — *Техника ғылымдарының кандидаты, өндіріс және инновация ғылымдары департаментінің жетекші ғылыми қызметкері, "Тіршілік қауіпсіздігі және қоршаған ортаны қорғау" кафедрасының доценті, М. Әуезов Оңтүстік Қазақстан университеті. Шымкент, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-8060-6234. Email: kas164@yandex.kz*

Жаникулов Нурғали Надырулы	*PhD докторы, өндіріс және инновациялар ғылымы департаментінің аға ғылыми қызметкері, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Шымкент, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-0750-9753. Email: nurgali.zhanikulov@mail.ru*
Жакипбаев Бибол Ермуратович	*PhD докторы, өндіріс және инновациялар ғылымы департаментінің аға ғылыми қызметкері, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Шымкент, Қазақстан. Ғылым және инновация жөніндегі проректор, Silkway Халықаралық университеті, Шымкент, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-1412-7796; Email: bibol_8484@mail.ru*
Колесникова Ольга Геннадиевна	*Техника және технологиялар магистрі, өндіріс және инновациялар ғылымы департаментінің кіші ғылыми қызметкері, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Шымкент, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0001-6871-8367. Email: ogkolesnikova@yandex.ru*
Кураев Расим Мурадович	*Техника және технологиялар магистрі, өндіріс ғылымы және инновациялар департаментінің біліктілігі жоғары деңгейдегі маманы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Шымкент, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0001-9758-760X. Email: kuraevrm@yandex.ru*

Термодинамическое моделирование синтеза основных минералов цементного клинкера из техногенного сырья

[1] Колесников А. С., [1] Жаникулов Н. Н., [1,2] Жакипбаев Б. Е., [1] Колесникова О. Г., [1] Кураев Р. М.

[1] Южно-Казахстанский Университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
[2] Международный Университет Silkway, Шымкент, Казахстан

Поступила: *27 апреля 2021*
Рецензирование: *19 мая 2021*
Принята в печать: *16 июля 2021*

АННОТАЦИЯ

В настоящей статье проведены термодиначические исследования моделирования образования основных минералов цементного клинкера в зависимости энергии Гиббса (ΔG) от температуры. Температурный интервал исследований составил 873-1873 К. В ходе моделирования исследований проведен расчет реакций образования основных минералов цементного клинкера (C_2S - белита, C_3S - алита, C_3A – трех кальциевого алюмината, C_4AF – четырех кальциевого алюмо феррита) из стандартного сырья и нестандартного – техногенного сырья, содержащего цветные металлы. В ходе моделирования найдены уравнения, описывающие зависимость энергии Гиббса от температуры с коэффициентами апроксимации (R^2) равными 0,99. По результатам проведенных исследований были определены температуры начала (Тн) протекания сравниваемых реакций клинкерообразования, которые составили для стандартной реакции (с использованием стандартного сырья) 1008 К, а для нестандартной (с использованием отходов обогащения) 1023 К. Установлено что реакции начинают протекать в темпетатурных интервалах для стандартной (1008 К – 1873 К), для нестандартной (1023 К - 1873 К). При этом значения энергии Гиббса на начальном этапе протекания стандартной реакции обладают более отрицательным значением чем нестандартная реакция. С дальнейшим увеличением температуры, становится очевидным, что энергия Гиббса нестандартной реакции менералообразования в температурном интервале 1173-1873К становится более отрицательной по сравнению со значениями стандартной реакции и превышает ее значения от 9 до 19,01%.

Ключевые слова: техногенное сырье, отходы обогащения, термодинамика, энергия Гиббса, минералы цементного клинкера, цветные металлы.

Информация об авторах:

Колесников Александр Сергеевич	*Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник департамента науки производства и инноваций, доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды», Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-8060-6234. Email: kas164@yandex.kz*
Жаникулов Нургали Надырулы	*Доктор PhD, старший научный сотрудник департамента науки производства и инноваций, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-0750-9753. Email: nurgali.zhanikulov@mail.ru*
Жакипбаев Бибол Ермуратович	*Доктор PhD, старший научный сотрудник департамента науки производства и инноваций, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан. Проректор по науке и инновациям, Международный университет Silkway, Шымкент, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-1412-7796; Email: bibol_8484@mail.ru*
Колесникова Ольга Геннадиевна	*Магистр техники и технологий, младший научный сотрудник департамента науки производства и инноваций, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-6871-8367. Email: ogkolesnikova@yandex.ru*
Кураев Расим Мурадович	*Магистр техники и технологий, специалист высшего уровня квалификации департамента науки производства и инноваций, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова Шымкент, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-9758-760X Email: kuraevrm@yandex.ru*

Литература

[1] Уманец В.Н., Бугаева Г.Г., Завалишин В.С. и др. Перспективы освоения техногенных месторождений Казахстана // Научно-техническое обеспечение горного производства: Сб. трудов, - Алматы, Казахстан 2002, Т. 63. - С. 153-160.

[2] Каренов Р.С. Эколого-экономические проблемы деятельности предприятий горно-металлургического комплекса Республики Казахстан. [Электрон. ресурс] – 2014. – URL: https://articlekz.com/article/11963 (дата обращения: 12.03.2021).

[3] Аргимбаев, К. Р. Разработка хвостохранилища – запас минерально-сырьевого комплекса России // Экономика, управление, финансы: матер. междунар. конф. - Пермь, Россия, 2011. - С. 8-11. - URL: https://moluch.ru/conf/econ/archive/10/773/ (дата обращения: 18.03.2021).

[4] Kolesnikov, A.S. Kinetic Investigations into the Distillation of Nonferrous Metals during Complex Processing of Waste of Metallurgical Industry // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2015. - V. 56. N1.- P. 1--5. DOI: 10.3103/S1067821215010113

[5] Кенжалиев Б.К. О концепции развития рационального использования минерального, техногенного сырья и вторичных металлов для организации производства 4-го и 5-го переделов в металлургическом комплексе Республики Казахстан // Комплексное использование минерального сырья. - 2001. – N6. – С. 117–136.

[6] Khudyakova, T.M., Kenzhibaeva, G.S., Kutzhanova, A.N., Iztleuov, G.M., Mynbaeva E. Optimization of Raw Material Mixes in Studying Mixed Cements and Their Physicomechnical Properties // Refract. Ind. Ceram. -2019. -V. 60, N1. - P. 76-81. DOI: 10.1007/s11148-019-00312-2

[7] Khudyakova, T.M., Taimasov, B.T., Sarsenbayev, B.K., Dauletiarov, M.S., Karshygayev, R.O. Receiving Portland Cement from Technogenic Raw Materials of South Kazakhstan // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2019. V. 21. N4, P. 333-340, DOI: 10.18321/ectj890

[8] Kolesnikov, A.S., Sergeeva, I.V., Botabaev, N.E., Al'zhanova, A.Zh., Ashirbaev Kh.A. Chemical and Phase Transitions in Oxidized Manganese Ore in the Presence of Carbon // Steel in Translation. 2017. - V. 47. - N9. - P. 605-609. DOI: 10.3103/S0967091217090078.

[9] Bayeshov, A.B., Zhurinov, M.Z., Abduvaliyeva, U.A., Adaibekova, A.A, Gaipov, T.E., Myrzabekov, B.E. Research of regularities of electroreduction of nickel powders at polarization by the cathodic impulse current in the ultrasonic field. // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences. - 2017. - N6. –P. 178-185.

[10] Agapova, L.Ya., Abisheva, Z.S., Kilibaeva, S.K., Yakhiyaeva, Zh.E. Electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys in sulfuric acid solutions // Tsvetnye Metally. – 2017. -N 1. P. 24-30 DOI: 10.17580/tsm.2017.10.08

[11] Kenzhaliyev, B., Trebukhov, S, Nitsenko, A., Burabaeva, N. Extraction of selenium from the dusts of bag dust filters of the kaldo furnace // International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development. -2020. – V. 10. N3. - P. 547–552. DOI: 10.24247/ijmperdjun202050.

[12] Vasilyeva N V, Ivanov P V. Implementation of fuzzy logic in the smelting process of control algorithms of copper-nickel sulfide materials // Journal of Physics. - 2019. - N1354. - P 012065. DOI:10.1088/1742-6596/1384/1/012065.

[13] Abisheva, Z.S., Bochevskaya, E.G., Zagorodnyaya, A.N. Technology of phosphorus slag processing for preparation of precipitated silica // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2013. -N 47. - P. 428–434. DOI: 10.1134/S0040579513040027

[14] Kolesnikov A. S., Naraev V.N., Natorhin M.I., Saipov A.A., Kolesnikova O.G. Review of the processing of minerals and technogenic sulfide raw material with the extraction of metals and recovering elemental sulfur by electrochemical methods // Rasayan Journal of Chemistry. - 2020. - V. 13. N4. - P. 2420--2428. DOI: 10.31788/RJC.2020.1346102

[15] Vasilieva N V, Fedorova E R. Process control quality analysis // Tsvetnye Metally. – 2020. – V. 10. P. 70–76. DOI: 10.17580/tsm.2020.10.10

[16] Aigul Mamyrbekova, A. Mamitova, Aizhan Mamyrbekova Electrochemical Behavior of Sulfur in Aqueous Alkaline Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V.92. N3. -P. 582-586. DOI: 10.1134/S003602441803018 41.

[17] Kenzhaliyev B., Trebukhov S., Nitsenko A., Burabaeva N., Trebukhov A. Determination of technological parameters of selenium recovery from metallurgical production middlings in a vacuum- distillation unit. // International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development. – 2019. – V.9. N6. -P. 87-98. DOI: 10.24247/ijmperddec20198.

[18] Myrzabekov, B.E., Bayeshov, A.B., Makhanbetov, A.B., Mishra, B., Baigenzhenov, O.S. Dissolution of Platinum in Hydrochloric Acid Under Industrial-Scale Alternating Current Polarization // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. – 2018. – V. 49. N1. – P. 23–27 DOI:10.1007/s11663-017-1139-x

[19] Kolesnikov, A.S. [et al.] Thermodynamic Modeling of Chemical and Phase Transformations in a Waelz Process-Slag – Carbon System // Refractories and Industrial Ceramics. - 2020. - V. 61. N3. - P. 289-292. DOI: 10.1007/s11148-020-00474-4

[20] Andrianov, I.K. Modeling of Effective Material Distribution of Stamping Equipment in Forming Processes // International science and technology conference "EASTCONF 2019"- Vladivostok, Russia, 2019. - P. 1-3. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8933949.

[21] Boikov A., Savelev R., Payor V., Vasileva N. DEM calibration approach: orthogonal experiment // Journal of Physics.- 2019. - N1210. P. 012025. DOI: 10.1088/1742-6596/1210/1/012025.

[22] Aigul K. Mamyrbekova, A.D. Mamitova, Aizhan K. Mamyrbekova Electrical Conductivity of Solutions of Copper(II) Nitrate Crystalohydrate in Dimethyl Sulfoxide // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. –V. 90. N6. - P. 1265–1268. DOI: 10.1134/S003602441606011X

[23] Erokhina O., Vasileva N. Post-impact recovery coefficient calibration in DEM modeling of granular materials // Obogashchenie Rud. – 2020. -N5. – P. 42-48. DOI:10.17580/or.2020.04.07.
[24] Volodin V., Burabaeva N., Trebukhov S. Liquid-Vapor Phase Equilibrium in a Tin-Selenium System // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2014. –V. 88. N12. -P. 2029-2034. DOI: 10.1134/S0036024414120413.
[25] Andrianov I.K. Optimization Model of Thermal Loading of Multilayer Shells Based on the Strength Criterion // International science and technology conference "EASTCONF 2019": - Vladivostok, Russia, 2019. - P. 1-4. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8934017.
[26] Smirnova N.V., Sokova S. D. Reliability assessment of waterproofing systems of buildings underground parts. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering - 2018. - P. 052028. DOI:10.1088/1757-899X/365/5/0520
[27] Makhanbetov A.B., Li E.M., Gaipov T.E., Myrzabekov B.E. Study of the material composition of the sample manganese-containing ore deposits “Karamola” // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan-Series Chemistry and Technology. -2020. -N 6. – P. 95-101 DOI: 10.32014/2020.2518-1491.103
[28] Гельманова З.С., Жаксыбаев Д.М. Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – V.7. N-5. – С. 749-753
[29] Руднев Б.П. Обзор мирового опыта переработки хвостов обогащения и отвалов металлургического производства обогатительными методами // Цветная металлургия. – 2009. - N5. С. 16-25.
[30] Kolesnikov A.S., Zhakipbaev B. Ye, Zhanikulov N.N., Kolesnikova O.G., Akhmetova E.K., Kuraev R.M., A.L. Shal. Review of technogenic waste and methods of its processing for the purpose of complex utilization of tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores as a component of the raw material mixture in the production of cement clinker. // Rasayan Journal of Chemistry. - 2021. - V. 14. N2. - P. 997-1005.
[31] Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium loftware with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002. 268 p.
[32] Азарова, С. В. Перегудина Е. В., Бучельников В. С. Комплексное использование техногенных минеральных образований // Молодой ученый. - 2015. - N 11 . С. 530-532.
[33] Кожахан, А. К., Умбетова Ш. М. Научно-технологический анализ вторичной переработки техногенных отходов энергетики и горно-химических предприятий // Молодой ученый. - 2009. – N 12. С. 54-57.
[34] Taimasov, B.T., Borisov, I.N. Dauletiyarov M. S., Aitureev M. Zh., Dzhanmuldaeva Zh. K. Preparation Low-Energy Content Cement from Technogenic Raw Materials // Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. - N61. P. 163–169. DOI: 10.1007/s11148-020-00449-5
[35] Демидов А.И. Термодинамические характеристики квазибинарной системы CaO — Si1/2O в твёрдом состоянии // Научно-технические ведомости СПбПУ. - 2018. - Т. 24. N 2. - С. 134-139. DOI: 10.18721/JEST.240211.
[36] Працкова С.Е., Старикова А.А., Термодинамическое моделирование расплавов системы CaO – SiO2 в приближении теории регулярных ионных растворов // Евразийское научное объединение. - 2020, Т. 62. N 4. - С. 66-67.
[37] Zeleznik, F.J., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria // Industrial & Engineering Chemistry. – 1968. – V. 60. N 6. – P. 27 – 57.
[38] Nagata, K., Tanabe, J., Goto, K.S. Activity of components in oxide melts CaO – Al2O3 // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – V. 1. – P. 217 – 224.
[39] Fujisawa, T., Yamauchi, C., Sakao A. Thermodynamics of liquid CaO, Al2O3 // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – V. 1. – P. 201 – 208.
[40] Rog, G. Kozlowska – Rog, A., Zakula – Sokol, K. Thermodynamic functions of calcium aluminate // J. Chem. Thermodyn. – 1993. – V. 25. – N 7. – P. 807 – 810.
[41] Працкова С.Е., Бурмистров В.А., Старикова А.А. Термодинамическое моделирование оксидных расплавов системы CaO – Al2O3 – SiO2. Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2020. - Т. 63. N. 1. - С. 45-50
[42] Robie A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 paskals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological survey. Bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.
[43] Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов- Петросян О.П. Термодинамика силикатов. / Под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
[44] Baret G., Madar R., Bernard C. SilicaBased Oxide Systems I. Experimental and Calculated Phase Equilibria in Silicon, Boron, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Oxide Mixtures // J. Electrochem. Soc. - 1991. V. 138. N9. - P. 2830-2835.
[45] Brown P.W., Pommersheim J., Frohnsdorff G. A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate // Cem. Concr. Res. - 1985. - V. 15. N1. - P. 35–41.
[46] Tennis P.D., Jennings H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes // Cem. Concr. Res. - 2000. - V. 30. N6. P. - 855–863.

Reference

[1] Umanets V.N., Bugayeva G.G., Zavalishin V.S. et al. Perspektivy osvoyeniya tekhnogennykh mestorozhdeniy Kazakhstana (Prospects for the development of technogenic deposits in Kazakhstan) // Nauchno-tekhnicheskoye obespecheniye gornogo proizvodstva: Sb. trudov. (Scientific and technical support of mining production: Collec. of works) Almaty, Kazakhstan, 2002. 63. 153-160. (in Russ.).
[2] Karenov R.S. Ekologo-ekonomicheskiye problemy deyatelnosti predpriyatiy gorno-metallurgicheskogo kompleksa Respubliki Kazakhstan (Ecological and economic problems of the enterprises of the mining and metallurgical complex of

the Republic of Kazakhstan). [Elektron. resurs] – 2014. – URL: https://articlekz.com/article/11963 (date of application: 12.03.2021). (in Russ.).

[3] Argimbayev K. R. Razrabotka khvostokhranilishcha – zapas mineralno-syryevogo kompleksa Rossii (Development of a tailings storage facility-a reserve of the mineral resource complex of Russia) // Ekonomika. upravleniye. finansy: mater. mezhdunar. konf. (Economy, management, finance: proceedings of Internation. Conf.) Perm, Russia, 2011. 8-11. (in Russ.).

[4] Kolesnikov, A.S. Kinetic Investigations into the Distillation of Nonferrous Metals during Complex Processing of Waste of Metallurgical Industry. Journal of Non-Ferrous Metals. 2015. 56, 1, 1-5. (in Eng.). DOI: 10.3103/S1067821215010113

[5] Kenzhaliyev B.K. O kontseptsii razvitiya ratsionalnogo ispolzovaniya mineralnogo. tekhnogennogo syria i vtorichnykh metallov dlya organizatsii proizvodstva 4-go i 5-go peredelov v metallurgicheskom komplekse Respubliki Kazakhstan (On the concept of the development of rational use of mineral resources. industrial raw materials and secondary metals for the organization of production of the 4th and 5th processing stages in the metallurgical complex of the Republic of Kazakhstan). Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â=Complex Use of Mineral Resources=Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. 2001. 6, 117–136. (in Russ.).

[6] Khudyakova, T.M., Kenzhibaeva G. S., Kutzhanova A. N., Iztleuov G. M., Mynbaeva E. Optimization of Raw Material Mixes in Studying Mixed Cements and Their Physicomechnical Properties. Refract. Ind. Ceram. 2019. 60. 1, - 76-81. (in Eng.). DOI: 10.1007/s11148-019-00312-2

[7] Khudyakova T.M., Taimasov B.T., Sarsenbayev B.K., Dauletiarov M.S., Karshygayev R.O. Receiving Portland Cement from Technogenic Raw Materials of South Kazakhstan, Eurasian Chemico-Technological Journal. 2019. 21. 4, 333-340. (in Eng.). DOI: 10.18321/ectj890

[8] Kolesnikov, A.S., Sergeeva I. V., Botabaev N. E., Al'zhanova A. Zh., Ashirbaev Kh. A. Chemical and Phase Transitions in Oxidized Manganese Ore in the Presence of Carbon. Steel in Translation. 2017. 47. 9, 605-609. (in Eng.). DOI: 10.3103/S0967091217090078.

[9] Bayeshov A.B., Zhurinov M.Z., Abduvaliyeva, U.A., Adaibekova A.A, Gaipov T.E., Myrzabekov, B.E. Research of regularities of electroreduction of nickel powders at polarization by the cathodic impulse current in the ultrasonic field. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences. 2017. 6, 178-185. (in Eng.).

[10] Agapova L. Ya., Abisheva Z. S., Kilibaeva S. K., Yakhiyaeva Zh. E. Electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys in sulfuric acid solutions. Tsvetnye Metally. 2017. 1, 24-30. (in Eng.). DOI: 10.17580/tsm.2017.10.08

[11] Kenzhaliyev B., Trebukhov S, Nitsenko A., Burabaeva N. Extraction of selenium from the dusts of bag dust filters of the kaldo furnace. International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD). 2020. 10. 3, 547–552. (in Eng.). DOI: 10.24247/ijmperdjun202050.

[12] Vasilyeva N V, Ivanov P V. Implementation of fuzzy logic in the smelting process of control algorithms of copper-nickel sulfide materials. Journal of Physics. 2019. 1354, 012065. (in Eng.). DOI:10.1088/1742-6596/1384/1/012065.

[13] Abisheva, Z.S., Bochevskaya, E.G., Zagorodnyaya, A.N. et al. Technology of phosphorus slag processing for preparation of precipitated silica. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. 47, 428–434. (in Eng.). DOI: 10.1134/S0040579513040027

[14] Kolesnikov A. S., Naraev V.N., Natorhin M.I., Saipov A.A., Kolesnikova O.G. Review of the processing of minerals and technogenic sulfide raw material with the extraction of metals and recovering elemental sulfur by electrochemical methods. Rasayan Journal of Chemistry. 2020. 13. 4, 2420-2428. (in Eng.). DOI: 10.31788/RJC.2020.1346102

[15] Vasilieva N V, Fedorova E R. Process control quality analysis. Tsvetnye Metally. 2020. 10, 70–76. (in Eng.). DOI: 10.17580/tsm.2020.10.10

[16] Aigul Mamyrbekova, A. Mamitova, Aizhan Mamyrbekova. Electrochemical Behavior of Sulfur in Aqueous Alkaline Solutions. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. 92. 3, 582-586. (in Eng.). DOI: 10.1134/S0036024418030184l.

[17] Kenzhaliyev B., Trebukhov S., Nitsenko A., Burabaeva N., Trebukhov A. Determination of technological parameters of selenium recovery from metallurgical production middlings in a vacuum- distillation unit. International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD) 2019; 9. 6, 87-98. (in Eng.). DOI: 10.24247/ijmperddec20198.

[18] Myrzabekov, B.E., Bayeshov, A.B., Makhanbetov, A.B., Mishra, B., Baigenzhenov, O.S. Dissolution of Platinum in Hydrochloric Acid Under Industrial-Scale Alternating Current Polarization. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2018. 49. 1, 23–27. (in Eng.). DOI: 10.1007/s11663-017-1139-x

[19] Kolesnikov, A.S. [et al.] Thermodynamic Modeling of Chemical and Phase Transformations in a Waelz Process-Slag – Carbon System. Refractories and Industrial Ceramics. 2020. 61. 3, 289-292. (in Eng.). DOI: 10.1007/s11148-020-00474-4

[20] Andrianov I.K. Modeling of Effective Material Distribution of Stamping Equipment in Forming Processes, International science and technology conference "EASTCONF 2019", Vladivostok, Russia. 2019. 1-3. (in Eng.). DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8933949.

[21] Boikov A., Savelev R., Payor V., Vasileva N. DEM calibration approach: orthogonal experiment. Journal of Physics. 2019. 1210, 012025. (in Eng.). DOI: 10.1088/1742-6596/1210/1/012025.

[22] Erokhina O., Vasileva N. Post-impact recovery coefficient calibration in DEM modeling of granular materials. Obogashchenie Rud. 2020. 5, 42-48. (in Eng.). DOI:10.17580/or.2020.04.07.

[23] Volodin V., Burabaeva N., Trebukhov S. Liquid-Vapor Phase Equilibrium in a Tin-Selenium System. Russian Journal of Physical Chemistry. 2014. 88. 12, 2029-2034. (in Eng.). DOI: 10.1134/S0036024414120413.

[24] Aigul K. Mamyrbekova, A.D. Mamitova, Aizhan K. Mamyrbekova. Electrical Conductivity of Solutions of Copper(II) Nitrate Crystalohydrate in Dimethyl Sulfoxide. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. 90. 6, 1265–1268. (in Eng.). DOI: 10.1134/S003602441606011X

[25] Andrianov I.K. Optimization Model of Thermal Loading of Multilayer Shells Based on the Strength Criterion , International science and technology conference "EASTCONF 2019", Vladivostok, Russia. 2019. 1-4. (in Eng.). DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8934017.
[26] Smirnova N.V., Sokova S. D. Reliability assessment of waterproofing systems of buildings underground parts. 14.07.2018. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. 052028. (in Eng.). DOI:10.1088/1757-899X/365/5/0520
[27] Makhanbetov A.B., Li E.M., Gaipov T.E., Myrzabekov B.E. Study of the material composition of the sample manganese-containing ore deposits “Karamola”. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan-Series Chemistry and Technology. 2020. 6, 95-101. (in Eng.). DOI: 10.32014/2020.2518-1491.103
[28] Gelmanova Z.S., Zhaksybayev D.M. Osobennosti obrazovaniya i ispolzovaniya vtorichnykh resursov v metallurgicheskom proizvodstve (Features of the formation and use of secondary resources in metallurgical production) . Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy (International Journal of Applied and Fundamental Research). 2016. 7. 5, 749-753. (in Russ.).
[29] Rudnev B.P. Obzor mirovogo opyta pererabotki khvostov obogashcheniya i otvalov metallurgicheskogo proizvodstva obogatitelnymi metodami (Review of the world experience in processing tailings and dumps of metallurgical production by concentrating methods). Tsvetnaya metallurgiya (Non-ferrous metallurgy). 2009. 5. 16-25. (in Russ.).
[30] Kolesnikov A.S., Zhakipbaev B. Ye, Zhanikulov N.N., Kolesnikova O.G., Akhmetova E.K., Kuraev R.M., A.L. Shal. Review of technogenic waste and methods of its processing for the purpose of complex utilization of tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores as a component of the raw material mixture in the production of cement clinker. Rasayan Journal of Chemistry. 2021. 2. - P. 997-1005. (in Eng.).
[31] Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium loftware with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY. 2002, 268 p. (in Eng.).
[32] Azarova S.V. Peregudina E.V., Buchelnikov V.S. Kompleksnoye ispolzovaniye tekhnogennykh mineralnykh obrazovaniy (Integrated use of technogenic mineral formations). Molodoy uchenyy (Young scientist). 2015. 11. 530-532. (in Russ.).
[33] Kozhakhan A.K., Umbetova Sh.M. Nauchno-tekhnologicheskiy analiz vtorichnoy pererabotki tekhnogennykh otkhodov energetiki i gorno-khimicheskikh predpriyatiy (Scientific and technological analysis of the recycling of technogenic waste from energy and mining and chemical enterprises). Molodoy uchenyy (Young scientist). 2009. 12. 54-57. (in Russ.).
[34] Taimasov, B.T., Borisov, I.N. Dauletiyarov M. S., Aitureev M. Zh., Dzhanmuldaeva Zh. K. Preparation Low-Energy Content Cement from Technogenic Raw Materials. Refractories and Industrial Ceramics. 2020. 61. 163–169. (in Eng.). DOI: 10.1007/s11148-020-00449-5
[35] Demidov A.I. Termodinamicheskiye kharakteristiki kvazibinarnoy sistemy CaO — Si1/2O v tverdom sostoyanii (Thermodynamic characteristics of a quasi-binary system CaO — Si1/2O in a solid state). Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbPU (Scientific and Technical Vedomosti SPbPU). 2018. 24. 2, 134-139. (in Russ.). DOI: 10.18721/JEST.240211.
[36] Pratskova S.E.. Starikova A.A. Termodinamicheskoye modelirovaniye rasplavov sistemy CaO – SiO2 v priblizhenii teorii regulyarnykh ionnykh rastvorov (Thermodynamic modeling of melts of the CaO – SiO2 system in the approximation of the theory of regular ionic solutions). Evraziyskoye nauchnoye obyedineniye (Eurasian Scientific Association). 2020. 4, 66-67. (in Russ.).
[37] Zeleznik, F.J., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria. Industrial & Engineering Chemistry. 1968. 60. 6, 27 – 57. (in Eng.).
[38] Nagata, K., Tanabe, J., Goto K.S. Activity of components in oxide melts CaO – Al2O3. Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. 1990. 1, 217 – 224. (in Eng.).
[39] Fujisawa, T., Yamauchi, C. Sakao A. Thermodynamics of liquid CaO, Al2O3. Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. 1990. 1, 201 – 208. (in Eng.).
[40] Rog, G., Kozlowska - Rog, A, Zakula - Sokol K. Thermodynamic functions of calcium aluminate. J. Chem. Thermodyn. 1993. 25. 7, 807 – 810. (in Eng.).
[41] Pratskova S.E., Burmistrov V.A., Starikova A.A. Termodinamicheskoye modelirovaniye oksidnykh rasplavov sistemy (Thermodynamic modeling of oxide melts of CaO – Al2O3 – SiO2: systems.) Izv. Vyssh Uchebn. Zaved Khim. Khim. Tekhnol. = Russ. J. Chem & Chem Tech. 2020. 63. 1, 45-50. (in Russ.).
[42] Robie A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 paskals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological survey. Bul. 2131. United States government printing office. Washington: 1995. 461. (in Eng.).
[43] Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov- Petrosyan O.P., Termodinamika silikatov (Thermodynamics of silicates), Moscow: Stroyizdat, 1986, 408. (in Russ.).
[44] Baret G., Madar R., Bernard C. SilicaBased Oxide Systems I. Experimental and Calculated Phase Equilibria in Silicon, Boron, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Oxide Mixtures. J. Electrochem. Soc. 1991. 138. 9, 2830-2835. (in Eng.).
[45] Brown P.W., Pommersheim J., Frohnsdorff G. A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate. Cem. Concr. Res. 1985. 15. 1, 35-41. (in Eng.).
[46] Tennis P.D., Jennings H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. Cem. Concr. Res. 2000. 30. 6, 855–863. (in Eng.).

Crossref
UDC 669.046.56.004.86
DOI: 10.31643/2021/6445.26

creative commons

IRSTI 53.31.17

Metallurgical processing of converter slag

[1] Tleugabulov S.M., [1*] Aitkenov N.B. [1] Zhabalova G.G., [2] Belichko A.G., [3] Uleva G. A.

[1] Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan
[2] National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, Ukraine
[3] "ArcelorMittal Temirtau", Analytical Control Center of the Laboratory of Metal Science and Flaw Detection, Kazakhstan

** Corresponding author email: nurbek.aitkenov@mail.ru*

Received: *17 May 2021*
Peer reviewed: *30 June 2021*
Accepted: *02 August 2021*

ABSTRACT

Converter slurries at modern metallurgical plants represent a significant part of metal-containing industrial waste with a high concentration of iron. Currently, there is a problem of their utilization and use as raw materials for metallurgy. The purpose of this work is to study the processes of briquetting and recovery of briquetted products, based on a mixture of converter slurries of gas purification and converter slags. When performing experimental studies on the preparation of sludge briquettes from a mixture of converter sludge of gas purification and converter slag, their metallization and reduction melting in laboratory conditions, the optimal composition of the components of the mixture of converter slag and gas purification sludge was determined by the percentage of iron, which is appropriate for use as a raw material for steel smelting. Experimental studies on the preparation of sludge-coal mixtures from dispersed metal-containing and carbon-containing industrial waste with stoichiometric coal consumption for the recovery of extracted metals have proved the possibility of obtaining sludge-coal briquettes, which are further subjected to metallization and reduction melting. Sequential processing of dispersed production waste, namely drying, metallization and reduction melting, allowed us to obtain at the final stage a metal sample that corresponds to high-quality steel in its composition. Based on the analysis of the results of experimental studies, the technology of reducing melting of metal-containing waste has been developed. As a result of the implementation of the technology, high-quality steels and alloys can be obtained without carburizing the metal, bypassing the production stages of cast iron and high-carbon alloys. The content of harmful impurities of sulfur and phosphorus meets the technical requirements of high-quality steel. The proposed technology for processing slag and sludge from oxygen-converter production will reduce the volume of accumulated production waste.

Keywords: converter slag, converter sludge, coal sludge, briquette, recovery, smelting.

Information about authors:

Tleugabulov Suleiman Mustafeevich	*Doctor of Technical Sciences, Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.*
Aitkenov Nurbek Bolatovich	*Senior Lecturer, doctoral candidate, Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.* https://orcid.org/0000-0001-7495-6337; *Email: nurbek.aitkenov@mail.ru*
Zhabalova Gulnar Gazizovna	*PhD (Tech), Associate Professor, Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.* https://orcid.org/0000-0002-0736-5120; *Email: g-zhabalova@mail.ru*
Velichko Aleksanrd Grigorevich	*Doctor of Technical Sciences, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, Ukraine*
Ulyeva Gulnara Anatolyevna	*Leading Specialist of JSC "ArcelorMittal Temirtau", Center for Analytical Control of the Laboratory of Metallurgy and Flaw Detection, Kazakhstan.*

Introduction

At the traditional two-stage metallurgical complex "Blast Furnace - Oxygen Converter", converter slag [1, 2] is formed during the cast iron conversion into the steel. Oxidative melting of molten iron with a high carbon content of 4,2-4,5% is associated with the need to reduce the concentration of carbon in the metal to 0,2-0,5%, corresponding to the composition of the structural metal - steel. Removing carbon from cast iron composition is carried out by purging its melt by technical oxygen in converter, where by the reaction (1)

$$2C + 1,5O_2 = CO + CO_2, \quad (1)$$

the carbon dissolved in cast iron in gaseous form $CO + CO_2$ is removed from melt into atmosphere.

It should be noted, that while purging a bath of cast iron by oxygen, not only carbon is oxidized. Allso a significant part of iron and other impurity alloying metals are oxidized too. They form a slag melt, which is a converter slag, in the form of oxides with the injected flux form. Its value is currently estimated only in the case when it contains an oxide of such a valuable metal as vanadium [3]. Vanadium-containing converter slags are by-products and further used to recover vanadium. The remaining converter slags containing iron oxides, partially manganese and chromium oxides are usually thrown into dumps. Today, huge masses of waste converter slags have been accumulated in dumps, the processing of which is an urgent problem. Processing of metal-containing industrial wastes, including converter slags, should be evaluated by the criterion of economic feasibility of useful metals' extraction from the slag (waste) mass unit, dependent on its chemical composition [2, 3].

The produced converter slag during conventional iron ore raw materials smelting at the Domna-Converter two-stage complex contains up to 25% iron, 4-5% manganese and a small amount of chromium. Furthermore, converter slag is characterized by high basicity on the $(CaO)/(SiO_2)$ relation at the level of 1,5÷2,0. As you can see by the iron and manganese content, the metal yield from the slag mass unit will be e_m = 0,28 kg/kg. This means that 3,57 tons of slag, i.e., empty rock, must be melted to smelt 1 ton of metal. Therefore, the inexpediency of direct metallurgical processing of converter slag is obvious. It is necessary to note that the possibility of its processing is to use as a component of a concentrate-based burden or metal-containing industrial waste with a high metal content. It should be noted that in parallel there exists and accumulates still a converter sludge with a high iron content. This symbiosis allows you to organize the production of a mixture with an average iron content of 50-55%, which corresponds to the expediency of its metallurgical processing.

Exhaust converter gases carry a lot of dust – about 10-30 g/m^3, in some cases this amount ups to 60 g/m^3. As a result, upper oxygen purge converters are typically equipped with gas treatment devices. Wet methods are used to clean converter gases.

Wet gas purification serves as the main source of sludge formation. The sludge of converter gas purges usually refers to iron rich by content. Their composition by main components are: Fe_{total} - 40 – 65%; CaO - 1,5 – 12,9%; SiO_2 - 1,4 – 2,8%; Al_2O_3 - 0,1 – 0,3%; MgO - 0,3 – 1,5%; P - 0,04 – 0,15%; S_{total} - 0,16 – 0,25%; C_{total} - 0,9 – 3,2%; Zn - 0,2 – 1,5%.

The humidity of these sludges can reach 50-60%, and the iron content - 60%. 10-30 kg of sludge per 1 ton of smelted steel (1-3%) is formed during the wet gas purification [4, 5].

The dispersion of converter sludges is quite high, although in some cases large particles are contained in the sludge.

The density of converter sludges is 3,5-5,0 g/cm^3. The specific dust release depends on the blasting intensity, tuyere designs, the oxygen pressure and the granulometric composition of the bulk materials.

When cooling with scrap, the amount of dust is 1,3-1,7 times more than when cooling with ore. In addition, the specific yield of dust is affected by the carbon content of the metal: with its increase, the yield of dust increases. The concentration of dust at the time of bulk materials supply can increase by 5 to 6 times [6, 7].

Experimental part

As the initial metal-containing material, converter slag and sludge of the converter plant of "ArcelorMittal Temirtau" JSC and coal sludge of coal enrichment were used.

The highest concentration of iron (Fe_{total} = 68,04%) of the converter sludge was observed in small fractions less than 0,05-0,1 mm. The converter sludge's granulometric composition of the converter plant of ArcelorMittal Temirtau JSC is given in Table 1.

The converter slurry must be dewatered before use. For the experience, 20 L of aqueous suspension (6000 g of solid) sludge was taken and the total precipitation time was 6 hours 40 minutes, from where the precipitation rate was 50 g/min. Further, the resulting sludge precipitate was dried in a drying chamber at a temperature of 100°C.

Further, the experiment was repeated under the directed effect of the magnetic field, depending on the layer height of the water-slurry phase in the same proportions. The precipitation time was 5 minutes, it indicates the magnetic field effect on the iron particles and the acceleration of the precipitation process.

Table 1 - Granulometric composition of the converter sludge

№	Fraction	%	Fe_{total}	FeO	SiO_2	CaO	MgO	MnO	P	Al_2O_3	Cu	Zn	Pb	Na_2O	K_2O	ППС
1	+1	7,4	42,2	43,07	6,02	27,56	4,3	0,96	0,36	0,86	0,021	>0,5(1,21)	0,068	0,146	0,155	3,08
2	0,63–1	3,6	46,88	55,38	6,41	28,25	7,25	1,46	0,65	0,74	0,019	0,42	0,014	0,074	0,088	-7,02
3	0,4–0,63	3,8	56,03	68,7	6,54	22,44	6,31	1,26	0,56	0,59	0,022	0,23	0,007	0,058	0,048	-12,87
4	0,315 – 0,4	8,5	59,97	72,34	4,90	19,81	6,98	1,43	0,47	0,86	0,023	0,20	0,007	0,045	0,052	-13,57
5	0,16 – 0,315	6,9	67,65	83,28	3,24	12,96	4,01	0,8	0,4	0,4	0,028	0,20	0,008	0,026	0,034	-10,95
6	0,1–0,16	4,0	66,96	78,97	2,82	12,95	3,83	0,72	0,39	0,38	0,030	0,34	0,013	0,035	0,036	-8,86
7	0,05–0,1	1,9	68,04	78,7	2,67	10,11	3,91	0,6	0,31	0,87	0,067	0,44	0,020	0,079	0,056	-8,01
8	0–0,05	9,0	47,26	46,85	1,96	20,63	6,38	0,65	0,18	0,37	0,030	>0,5(1,07)	0,057	0,101	0,068	6,95

The wet sludge was dried in a 100°C oven. The drying time was 26 minutes. A further increase in drying time does not result in a decrease in the moisture content of the test sample. The main values of the dried converter sludge sample are given in Table 2.

Table 2 – The main properties of converter sludge during dewatering process

Parameters	Converter sludge
Bulk density, kg/cm^3	3,75
Volume of water-sludge samples, ml	78
Weight of solid component in water-slurry suspension, gr	6000
The precipitation time under the gravity influence, min	5
Precipitation rate, gr/min	6,0
The precipitation time under the magnetic field influence, min	4
Precipitation rate, gr/min	7,5
Temperature in drying chamber, ^oC	100
Drying time, min	26

The content of the main components in the converter sludge dry sample is shown in Table 3.

As shown in Table 3 from the results of the chemical analysis, the iron content of the converter sludge is comparable to the iron ore concentrate. In addition, the converter sludge contains 1,56% manganese oxide as a useful impurity metal, which significantly increases the value of the used sludge.

At the same time, converter slag and converter sludge contain harmful impurities like sulfur and phosphorus, the concentration of which significantly exceeds the permissible limits (0,02 – 0,03%). However, the P_2O_5 cannot exist in the slag in the free state, because it is not stable at high temperatures at which phosphorus is easily reduced by carbon, manganese and even iron (2).

$$(P_2O_5) + 5\,[Fe] \leftrightarrow 2\,[P] + 5\,(FeO) \qquad (2)$$

The strongest connection P_2O_5 gives CaO (3).

$$4\,(CaO) + (P_2O_5) = (4\,CaO \times P_2O_5) \qquad (3)$$

Hence the total phosphorus removal reaction can be represented (4):

$$2[P] + 5(FeO) + 4(CaO) = (4\,CaO \times P_2O_5) \qquad (4)$$

A compound $Ca_3(PO_4)_2$ may also be formed, and phosphorus starts reduction reaction at temperatures above 1200°C.

Sulfur is completely rigidly bound to calcium oxide (CaO) in the form of CaS, from which sulfur cannot be reduced during reducing melting (5).

$$(FeS) + (CaO) \leftrightarrow (FeO) + (CaS) \qquad (5)$$

Therefore, in order to prevent the reduction and transition of phosphorus to the metal composition, it is necessary to provide a temperature-thermal mode of reducing melting of raw materials prepared from a mixture of converter slag and sludge [8, 9].

All used materials except converter slag are fine and dispersed. In order to ensure the dispersion of the burden, pieces of converter slag with a fraction of 40÷80, 40÷20, 20÷10, 10÷5 mm were crushed on a laboratory jaw crusher and then on a vibrator.

Table 3 - Chemical composition of burden components

Component name	Chemical composition, %									
	Fe_{total}	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	P	C
Converter sludge	63,7	15,0	1,28	6,66	0,53	15,2	6,9	0,68	0,06	1,8
Vessel slag	25	32,0	4,5	12,8	4,62	30,5	6,56	0,30	0,34	-
Coal sludge	-	-	-	16,07	7,69	1,35	0,35	0,5	-	65,0

As it shown on analysis of the data in Table 3, in the composition of the converter slag and the sludge, most of the slag-forming compounds SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO makes up 40% calcium oxide.

In order to increase the iron content of the resulting metal product, the converter sludge and the converter slag were enriched on a single cone magnetic separator at 0,5A.

In the non-magnetic part, 5% of the fraction was separated from the starting mass of 1035 g of converter slag, and in the converter sludge, the non-magnetic part also amounted to 5% of the starting mass of 730 g.

It should be noted that the type of reducing agent should be selected depending on the content of the reducing element in the metal-containing feedstock. For example, if the iron content of the sludge is about 20%, it is inappropriate to use coal flotation waste as a reducing agent, since the iron from the sludge will practically not be reduced, and the amount of slag which is formed during the smelting process will be very large.

In this case, the industrial waste used in the reduction is a mixture of converter slag and sludge having an iron content more than 50%.

Therefore, it was decided to use coal sludge formed during coal enrichment as a reducing agent.

The composition of coal sludge contains a large number of slag-forming oxides about 15%. In order to separate the coal particles (having a small specific gravity) from the slag-forming particles, the coal sludge was subjected to gravitational enrichment. Small and lightweight particles were blown into a special gas outlet, then entered the second container in the form of a dust collector. The caught dust mainly contains carbon particles.

Repeated chemical analysis of enriched metal-containing materials and coal sludge showed a significant increase in iron content. The chemical composition of the enriched components is shown in Table 4.

Studies were carried out with burden, in the ratio of converter sludge to converter slag 90:10, respectively. The chemical composition of the mixture of converter sludge and converter slag is shown in Table 5.

The solid carbon reduction process was carried out in a temperature range of 900-1200°C. The choice of these temperatures is explained, on the one hand, by the impossibility of melting the material, on the other hand, by the impossibility of reducing phosphorus.

As noted earlier, coal sludge is used as a reducing agent. For the complete reduction of metals, the stoichiometric flow rate of coal sludge was calculated per unit of iron-containing material according to the method of Tleugabulov S.M. [10, 11]. As a result of the calculations, the consumption of coal sludge per unit of iron-containing material in the amount of 0,300 kg/kg was obtained. Obtained mixture of converter slag with converter sludge and coal sludge results to chemical composition changes of mixture. The mass fraction of the iron- and coal-containing parts was calculated as follows: y_p = 1,0: 1,300 = 0,76 and y_y = 0,300:1,300 = 0,23. After mixing the ore-coal mixtures, sludge-coal briquettes were obtained on the laboratory mold. Liquid glass was used as the binder in the briquetting process.

The resulting briquettes were dried at 300-350°C in a muffle oven.

The drying temperature was selected according to the following principle. At a temperature of 350°C, solid carbon in the mixture of converter sludge and slag is practically not oxidized in the air atmosphere. Its reaction with metal oxides does not occur.

After drying, the briquettes acquired higher mechanical strength for processing in two stages: 1) reduction firing in a shaft furnace at 1000-1200°C; 2) smelting reduction in a melting furnace at a temperature of 1600°C.

For metallization, briquettes with size of 5×4cm and a mass of 125 g. entered into a chamber furnace SNOL-1,6.2.0.0,8/9-M1-U4 preheated to 500°C. During the experiment, the time and temperature of the start of gas evolution was fixed at 900°C, it indicated the onset of a direct reduction reaction.

Table 4 - Chemical composition of enriched components

Components	Chemical composition, %									
	Fe_{total}	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	P	C
Converter sludge	71,15	16,4	1,33	3,0	0,34	9,2	5,7	0,59	0,03	1,8
Vessel slag	32	33,4	4,7	9,2	4,43	30,5	5,3	0,21	0,31	-
Coal sludge	-	-	-	8,6	5,65	0,85	0,35	0,5	-	65,0

Table 5 - Chemical composition of converter sludge and converter slag mixture

Name	Fe_{total}	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	S
Ratio 90:10	62	16,5	1,5	3,2	0,6	10,2	5,2	0,05	0,51

Table 6 - Chemical composition of metalized product

Material	Chemical composition, %									
	Fe_{total}	FeO	Fe_{metal}	MnO	SiO_2	CaO	MgO	P	S	Al_2O_3
Metal briquette 1	80	3,2	78,4	1,2	12,2	9,8	4,7	0,07	0,69	4,5

Then, as the temperature increased to 1000°C, the CO and SO_2 gas were strongly released by the reaction (6).

$$5FeO + 4C = 5Fe_{metal} + 3CO + CO_2 \qquad (6)$$

The experiments continued until gas release stoped. This meant almost complete or marginal reduction of iron at a temperature of 1000-1200°C.

Initial mass of the sample before the test: m1 = 126 g; mass of the sample after the test: m2 = 111 g; loss of mass: Δm = m1 - m2 = 14,9 g.

On the basis of experimental studies, the mode of the reduction process was established, during which a metallized product was obtained. The characteristics of the metallized product is shown in Table 6.

Sludge-coal briquettes weighing 250 g were placed in an alund crucible and installed in a "Tammana" smelting furnace. Immediately after turning on the furnace, in order to avoid secondary oxidation of the metallized product, the surface of the crucible was blown with argon for 10 seconds at 90A. The temperature inside the reaction crucible was controlled by tungsten/tungsten-rhenium VR5/20 thermocouple. When the temperature reached 1600°C, the briquettes completely converted to melt. The exposure in the furnace was 25 minutes. Further, argon was purged to cool the melt, then the melt crucible was removed and cooled in air. The results of the chemical analysis of the resulting metal casting sample are shown in Table 7.

Table 7 - Chemical composition of the obtained metal sample

Metal	Chemical composition, %				
	[Mn]	[C]	[Si]	[S]	[P]
	1,20	0,32	0,26	0,025	0,03

Conclusion

1. The optimal composition of the components of the converter slag and gas cleaning sludge mixture is established in terms of the percentage of iron, which is expedient for use as a raw material in steel smelting.

2. The metal yield was 38% and the slag yield 62% from the starting 250 g of sludge-coal briquettes.

3. According to the results of chemical analysis, the melted metal sample is natural alloy steel. The content of harmful impurities of sulfur and phosphorus meets the technical requirements of qualitative steel.

4. The proposed technology of processing slag and sludge of oxygen-converter production will reduce the volume of accumulated production wastes.

Conflict of interest. On behalf of all authors, the correspondent author states that there is no conflict of interest.

Cite this article as: Tleugabulov S.M., Velichko A.G., Aytkenov N.B., Zhabalova G.G., Ulyeva G.A. Metallurgical processing of converter slag. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021.Volume 3, Issue 318, pp. 35-42. https://doi.org/10.31643/2021/6445.26

Конвертерлі қожды металлургиялық қайта өңдеу

[1] Тлеугабулов С. М., [1] Айткенов Н. Б., [1]Жабалова Г. Г., [2] Величко А. Г., [3] Ульева Г. А.

[1] Қарағанды Инудстриялық Университеті, Теміртау қ, Қазақстан
[2] Украина Ұлттық металлургия академиясы, Днепр, Украина
[3]АҚ Металтану және Дефектоскопия зертханасының аналитикалық бақылау орталығы, Қазақстан

Мақала келді: *17 мамыр 2021*
Сараптамадан өтті: 30 маусым *2021*
Қабылданды: *02 тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Қазіргі металлургия комбинаттарында конвертер шламдары темір мөлшері жоғары металға бай өнеркәсіптік қалдықтарға жатады. Қазіргі уақытта осы қалдықтарды пайдаға жарату және металлургияда шикізат ретінде пайдалану мәселесі туындап отыр. Бұл жұмыстың мақсаты газтазартудың конвертер шламдары мен конвертер қождарының қоспасы негізінде брикеттеу және брикеттелген өнімдерді тотықсыздандыру процестерін зерттеу болып табылады. Мақалада конвертерлі балқыту қалдықтарын, атап айтқанда конвертерлі қождың газ тазартудың конвертерлі шламымен қоспасын металлургиялық қайта өңдеуге тарту мүмкіндіктері қарастырылған. Осы негізде болат балқытуға арналған брикеттерді балқыту қалдықтарының қоспасынан шығару ұсынылады. Газтазартудың конвертерлік шламы мен конвертерлік қож қоспасынан шламкөмірлік брикеттерді дайындау, оларды металдандыру және зертханалық жағдайда тотықсыздандырып балқыту бойынша эксперименттік зерттеулерді орындау барысында болатты балқытуға шикізат ретінде пайдалануға лайықты болатын темірдің пайыздық құрамы бойынша конвертерлік қож бен газтазарту шлам қоспасы компоненттерінің қолайлы құрамы анықталды. Алынатын металдарды тотықсыздандыруға көмірдің стехиометриялық шығыны және металдан тұратын және құрамында көміртегі бар өнеркәсіптік қалдықтардан шламкөмірлік қоспаларды дайындау бойынша эксперименттік зерттеулер металдандыруға және тотықсыздандырып балқытуға жататын шламкөмірлік брикеттерді алуға мүмкін болатынын дәлелдеді. Өндірістің дисперсті қалдықтарын кезек кезегімен өңдеу, атап айтқанда кептіру, металдандыру және тотықсыздандырып балқыту, ең соңында сапалы болатқа сәйкес келетін металл үлгісін алуға мүмкіндік берді. Эксперименттік зерттеулердің нәтижелерін талдау негізінде құрамында металл бар қалдықтарды тотықсыздандырып балқыту технологиясы жасалды. Технологияны енгізу нәтижесінде шойын мен жоғары көміртекті қорытпалар өндірісінің кезеңдерін айналып өтіп, металды көміртектендірмей жоғары сапалы болаттар мен қорытпаларды алуға болады. Күкірт пен фосфордың зиянды қоспаларының құрамы жоғары сапалы болаттың техникалық талаптарына сәйкес келеді. Оттегі-конвертер өндірісінің қождары мен шламдарын өңдеудің ұсынылған технологиясы жинақталған өндіріс қалдықтарының көлемін азайтуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: конвертерлі қож, конвертерлі шлам, көмір шламы, брикет, тотықсыздандыру, балқыту.

Авторлар туралы ақпарат:

Тлеугабулов Сулейман Мустафьевич — *техн. ғылым. докт., профессор. Қарағанды Инудстриялық Университеті, Теміртау, Қазақстан*

Айткенов Нурбек Болатович — *докторант, оқытушы. Қарағанды Инудстриялық Университеті, Теміртау, Қазақстан.* https://orcid.org/0000-0001-7495-6337; *nurbek.aitkenov@mail.ru*

Жабалова Гульнара Газизовна — *техн.ғылым.канд., доцент. Қарағанды Инудстриялық Университеті, Темиртау, Қазақстан https://orcid.org/0000-0002-0736-5120; g-zhabalova@mail.ru*

Величко Александр Григорьевич — *техн. ғылым. докт., профессор. Украина Ұлттық металлургия академиясы, Днепр, Украина*

Ульева Гульнара Анатольевна — *"АрселорМиттал Теміртау" АҚ Металтану және Дефектоскопия зертханасының аналитикалық бақылау орталығы, жетекші маманы, Қазақстан*

Металлургическая переработка конвертерного шлака

[1] Тлеугабулов С. М., [1] Айткенов Н. Б., [1] Жабалова Г. Г., [2] Величко А. Г., [3] Ульева Г.А.

[1] *Карагандинский Индустриальный Университет, Темиртау, Казахстан*
[2] Национальная металлургическая академия Украины, *Днепр, Украина*
[3] *ЗАО «АрселорМиттал Темиртау», Центр аналитического контроля лаборатории металловедения и дефектоскопии, Казахстан*

Поступила: *17 мая 2021*
Рецензирование: *30 июня 2021*
Принята в печать: *02 августа 2021*

АННОТАЦИЯ

Конвертерные шламы на современных металлургических комбинатах представляют значительную часть металлосодержащих промышленных отходов с высокой концентрацией железа. В настоящее время существует проблема их утилизации и применения в качестве сырья для металлургии. Целью данной работы является исследование процессов брикетирования и восстановления брикетированных продуктов, на основе смеси конвертерных шламов газоочистки и конвертерных шлаков. При выполнении экспериментальных исследований по подготовке шламоугольных брикетов из смеси конвертерного шлама газоочистки и конвертерного шлака, их металлизации и восстановительной плавке в лабораторных условиях, установлен оптимальный состав компонентов смеси конвертерного шлака и шлама газоочистки по процентному содержанию железа, представляющему целесообразность для использования в качестве сырья при выплавке стали. Экспериментальные исследования по подготовке из дисперсных металлосодержащих и углеродсодержащих промышленных отходов шламоугольных смесей со стехиометрическим расходом угля на восстановление извлекаемых металлов, доказали возможность получения шламоугольных брикетов, которые далее подвергаются металлизации и восстановительной плавке. Последовательная обработка дисперсных отходов производства, а именно сушка, металлизация и восстановительная плавка позволила получить на завершающей стадии образец металла, который по своему составу соответствуют качественной стали. На основе анализа результатов экспериментальных исследований разработана технология восстановительной плавки металлосодержащих отходов. В результате реализации технологии могут быть получены качественные стали и сплавы без науглероживания металла, минуя стадии производства чугуна и высокоуглеродистых сплавов. Содержание вредных примесей серы и фосфора соответствует техническим требованиям качественной стали. Предлагаемая технология переработки шлака и шламов кислородно-конвертерного производства позволит сократить объемы накапливаемых отходов производства.

Ключевые слова: конвертерный шлак, конвертерный шлам, угольный шлам, брикет, восстановление, плавка.

Информация об авторах:

Тлеугабулов Сулейман Мустафьевич	*докт. техн. наук, профессор. Карагандинский Индустриальный Университет, Темиртау, Казахстан*
Айткенов Нурбек Болатович	*докторант, преподаватель. Карагандинский Индустриальный Университет, Темиртау, Казахстан.* https://orcid.org/0000-0001-7495-6337; *nurbek.aitkenov@mail.ru*
Жабалова Гульнара Газизовна	*канд. техн. наук, доцент. Карагандинский Индустриальный Университет, Темиртау, Казахстан.* https://orcid.org/0000-0002-0736-5120; *g-zhabalova@mail.ru*
Величко Александр Григорьевич	*докт. техн. наук, профессор. Национальная металлургическая академия Украины, Днепр, Украина*
Ульева Гульнара Анатольевна	*ведущий специалист АО «АрселорМиттал Темиртау», Центр аналитического контроля лаборатории металловедения и дефектоскопии, Казахстан*

Литература

[1] Курнов И.Ф., Савчук Н.А. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа. - М: Черметинформация, 2002. – 198 с.
[2] Шмеле Петер, Бадо Ханс. Производственные мощности по выплавке чугуна в мире // «Металлургическое производство и технология металлургических процессов»,2008. - № 2. – С. 22-28.
[3] Кудрин В.А. Металлургия стали. - М.: Металлургия, 1981. – 287 с.
[4] Панишев Н.В., Бигеев В.А., Черняев А.А., Пантелеев А.В. Переработка металлозернистых отходов металлургического производства с получением гранулированного чугуна и извлечением цинка // Теория и технология металлургического производства, 2014. - № 2 (15). - С. 22–26.
[5] Сокуренко А.В., Шеремет В.А., Кекух А.В. Опыт утилизации железосодержащих шламов и вторичной окалины // Сталь, 2006. - № 1. - С. 82-85.
[6] «Operation of Charcoal Blast Fumaces in Brasil, Montairo L.C» // Steel Times, 2000.- № 5. - P. 176-180

[7] «OxiCuP Process for Recycling Steel Mill Waste Oxides» Von Vambuler C., Peters M., Shueller R.H. // AISE Steel Technology, 2002.79. - № 5. - P. 49-52.
[8] Тлеугабулов С.М. Теоретические основы получения металлов, сплавов и перспективных материалов. – Алматы: Гылым, 2001. – 332 с.
[9] Тажиев Е.Б., Тлеугабулов С.М., Рыжонков Д.И., Койшина Г.М. Восстановительная плавка металлсодержащих промышленных отходов без науглероживания металлического сплава // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. 2018. - № 4. -С.71-76. https://doi.org/10.31643/2018/6445.32
[10] Тлеугабулов С.М., Айткенов Н.Б., Мухаметхан М., Мухаметхан Е. Технология получения рудо-угольных окатышей из смеси конверторного и угольного шламов и восстановительной плавки стали // Наука и мир, 2019. - № 6 (70). - Том 1. - С. – 60-63.
[11] Tleugabulov, S.M., Nurumgaliev, A.K., Koishina, G.M. et al. Steel Production from Metal-Bearing Waste. Steel Transl. 49, 217–221 (2019). https://doi.org/10.3103/S0967091219030112

Reference

[1] Kurnov I.F. Savchuk N.A. Sostoyaniye i perspektivy bezdomennoy metallurgii zheleza [Condition and prospects of blast-furnace metallurgy of iron]. - M: Chermetinformatsiya, 2002. – 198 p. (in Russ).
[2] Shmele Peter. Bado Khans. Proizvodstvennyye moshchnosti po vyplavke chuguna v mire [Production capacity for iron smelting in the world] // «Metallurgicheskoye proizvodstvo i tekhnologiya metallurgicheskikh protsessov», 2008. - № 2. – P. 22-28 (in Russ).
[3] Kudrin B.A. Metallurgy stali [Steel metallurgy]. - M.: Metallurgy, 1981. – 287 p. (in Russ).
[4] Panishev N.V., Bigeyev V.A., Chernyayev A.A., Panteleyev A.V. Pererabotka metallozernistykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva s polucheniyem granulirovannogo chuguna i izvlecheniyem tsinka [Recycling of metal-grained waste of metallurgical production with the production of granular pig iron and the extraction of zinc] // Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva, 2014. - № 2(15). - P. 22-26 (in Russ).
[5] Sokurenko A.V., Sheremet V.A., Kekukh A.V. Opyt utilizatsii zhelezosoderzhashchikh shlamov i vtorichnoy okaliny [Experience in utilization of iron-containing sludge and secondary scale] // Stal, 2006. - №1. – P. 82-85 (in Russ).
[6] «Operation of Charcoal Blast Fumaces in Brasil, Montairo L.C» // Steel Times, 2000. - №.5. - P. 176-180 (In Eng).
[7] «OxiCuP Process for Recycling Steel Mill Waste Oxides» Von Vambuler C., Peters M., Shueller R.H. // AISE Steel Technology, 2002.79. - №.5. - P. 49-52 (In Eng).
[8] Tleugabulov S.M. Teoreticheskiye osnovy polucheniya metallov, splavov i perspektivnykh materialov [Theoretical foundations for the production of metals, alloys and promising materials]. - Almaty: Gylym, 2001. – 332 p. (in Russ).
[9] Tazhiyev E.B., Tleugabulov S.M., Ryzhonkov D.I., Koyshina G.M. Vosstanovitelnaya plavka metallsoderzhashchikh promyshlennykh otkhodov bez nauglerozhivaniya metallicheskogo splava [Reduction melting of metal-containing industrial wastes without carburizing of metal alloy]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.. 2018. - № 4, pp.71-76. https://doi.org/10.31643/2018/6445.32
[10] Tleugabulov S.M. Aytkenov N.B., Mukhametkhan M., Mukhametkhan E., Tekhnologiya polucheniya rudo-ugolnykh okatyshey iz smesi konvertornogo i ugolnogo shlamov i vosstanovitelnoy plavki stali [Technology for producing ore-coal pellets from a mixture of converter and coal sludge and reduction of steel smelting] // Nauka i mir, 2019. - № 6 (70). - Vol. 1. - P. 60-63 (in Russ).
[11] Tleugabulov, S.M., Nurumgaliev, A.K., Koishina, G.M. *et al.* Steel Production from Metal-Bearing Waste. *Steel Transl.* 49, 217–221 (2019). (In Eng.). https://doi.org/10.3103/S0967091219030112

Crossref
UDC 669.168
DOI: 10.31643/2021/6445.27

creative commons

IRSTI 53.31.21

Ferroalloy production from ferrosilicon manganese dusts

[1*] Shevko V.M., [2] Aitkulov D.K., [1] Badikova A.D., [1] Tuleyev M.A.

[1]M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan
[2]National Center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author email: shevkovm@mail.ru

Received: *09 June 2021*
Peer reviewed: *14 July 2021*
Accepted: *03 August 2021*

ABSTRACT

The article presents the results of studies on the influence of time, the amount of steel shavings and coke on the electric melting of ferrosilicon manganese dusts to obtain a ferroalloy. The research was carried out by the method of rotational planning of the second order (Box-Hunter plans) and by electric smelting of dust in laboratory ore-thermal arc furnace. Dust from the production of ferromanganese by LLP Taraz Metallurgical Plant, coke and steel shavings were used during the research. It was determined that to achieve αSi≥70%the process must be carried out in the presence of 25% coke and 8.1-9% steel shavings from the mass of dust for 55.8-60 minutes, to achieve αMn in an alloy of 80-85% the process must be carried out in the presence of 25% coke, 5.7-9.0% steel shavings for 41.2-54.4 minutes. When melting the charge containing 75.2% of dust, 18.8% of coke, 6% of steel shavings, within 60 minutes the weight of the ferroalloy was 258 g (38.8% of the weight of the charge or 51.6% of the weight of dust). The degree of extraction of manganese into the alloy was 82.3%, silicon - 66.1%. The resulting ferroalloy belongs to ferrosilicon manganese of the FeMnSi12 grade.

Keywords: dust, ferrosilicon manganese, steel shavings, coke, electric smelting.

Information about authors:

Shevko Viktor Mikhailovich	*Doctor of technical sciences, professor, head of department of Metallurgy of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. E-mail: shevkovm@mail.ru , ORCID ID: 0000-0002-9814-6248.*
Aytkulov Dosmurat Kyzylbievich	*Doctor of technical sciences, professor, director of scientific research of National Center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan; E-mail: aitkulov_dk@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-2571-6710*
Badikova Alexandra Dmitrievna	*master of engineering and technology, specialist junior researcher of M. Auezov South Kazakhstan University. Shymkent, Kazakhstan. E-mail: sunstroke_91@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-0027-4258*
Tuleyev Mustafa Azatovich	*master of Engineering, lecturer of department of Metallurgy of, M. Auezov South Kazakhstan University. Shymkent, Kazakhstan. E-mail: mustafa19930508@mail.ru, ID ORCID:. 0000-0002-1439-8676*

Introduction

Ferrosilicon manganese is an iron alloy based on manganese (at least 60%) and silicon (from 10 to 35%) used for deoxidation and alloying of steel, alloys, cast iron, and the production of refined manganese alloys [1]. In most countries, ferrosilicon manganese is still smelted in blast furnaces [2]. The essence of this process is the melting of manganese ores or their concentrates and iron-containing components to produce ferrosilicon-manganese and refractory slags [3]. Another share of ferrosilicon manganese smelting is accounted for ore-thermal furnaces [4-8]. The main manganese-containing raw materials are manganese ores and concentrates, quartzite is used as a silica-containing component, and iron-containing components are metal additives, pellets, iron chips, etc. [1, 9].

In 2020, Kazakhstan produced 122797 tons of ferrosilicon manganese, which was obtained in the Zhambyl region, Karaganda, Pavlodar and the city of Shymkent [10]. Half of the ferrosilicon manganese produced goes to the Russian market (28% of the ferrosilicon manganese imported by Russia comes from Kazakhstan alloy) [11].

An unavoidable waste in the production of ferrosilicon manganese is dust formed as a result of

evaporation and sublimation of the main elements and their volatile compounds, as well as due to mechanical entrainment of the charge components [12-14]. For the purpose of processing and utilization of ferrosilicon manganese dusts, they are usually included in the composition of the charge for reuse in the technological process [15], and hydrometallurgical processing is also proposed [16]. The results of thermodynamic studies and exploratory experiments on dust processing by «Taraz Metallurgical Plant» LLP were published earlier [17, 18]. The article presents the results of research on the effect of time, the amount of steel chips and coke on the electric melting of ferrosilicon manganese dusts to produce a ferroalloy.

Experimental part

The studies were carried out by the method of rotatable planning of the second order (Box-Hunter plans) and electric melting of dust in a laboratory ore-thermal arc furnace.

Electric melting of the charge was carried out in a single-electrode arc furnace lined with chromomagnesite bricks. The hearth electrode was made of a graphite block. A graphite crucible (d=6cm, h=12cm) was placed on the plate. The space between the crucible and the lining was filled with graphite chips. The furnace in the upper part was closed with a removable lid with holes for the graphite electrode (d = 3 cm) and the gas outlet. Before melting, the crucible was heated with an arc for 20-25 minutes at a current of 250-300A and a voltage of 45-55V. After that, the first batch of charge (200 – 230g) was loaded into the crucible. It was melted for 3-5 minutes, then the remaining part of the charge (200 – 250g) was loaded and melted for the required time. During the melting period, the current was 350-450A, the voltage was 25-30V. The electric power was supplied to the furnace from the transformer TDZhF-1002. The required power was maintained by a thyristor regulator. The current was monitored with a Tangen 42L6 ammeter (accuracy class 1.5), and the voltage was monitored with a Chint 42L6 voltmeter (accuracy class 1.5). After electric melting, the furnace was cooled for 6 hours. The graphite crucible was removed from the furnace and broken. The ferroalloy was weighed and analyzed using scanning electron microscopy and atomic adsorption method on the AAS-1 device (Germany) for silicon, manganese, and iron.

Before melting, the dust was pelletized with a 5% solution of bentonite clay. Drying of "wet" pellets was carried out at 250 ^{0}C for 30 minutes. From Table 1, it can be seen that from a height of 0.5 m, the pellet does not collapse with 11 drops, 7 times-from a height of 1m, 2 times - from a height of 2m.

Table 1 - Dynamic strength of granules

Drop height, m	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Number of non-destructive drops	11,0	7,0	3,0	2,0	1

During the research, dust from the production of ferromanganese of «Taraz Metallurgical Plant» LLP was used with the content: 53,3% MnO, 24,0% SiO_2, 5,4% MgO, 9,6% CaO, 3,8% Al_2O_3, 1,5% Fe_2O_3, 1,8% ZnO, 0,6% PbO, as well as coke (85,7%C, 5.2%SiO_2, 2.1%Fe_2O_3, 2.0%Al_2O_3, 1.6%CaO, 0.4%MgO, 0.8%H_2O, 5.0%FeO) and steel chips containing 2,1%C, 0,4%S, 97.1%Fe, 0.4% others.

Discussion of results

Figure 1 shows the effect of the time of electric melting of dusts together with 25% of coke and 7% of steel chips (from the mass of dust) on the degree of extraction of manganese and silicon into the alloy.

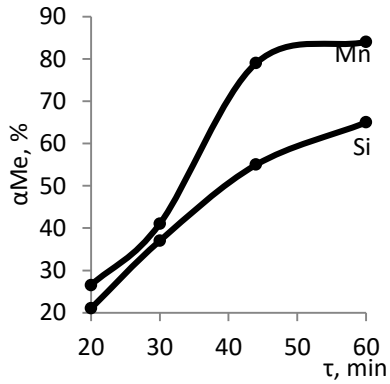
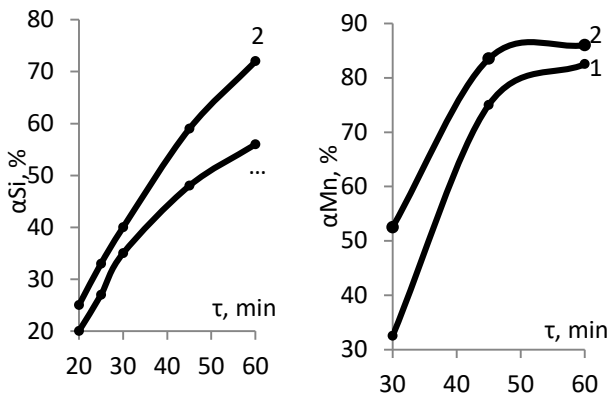


Figure 1 - Effect of time on the degree of extraction of Mn and Si in the alloy

It can be seen that, regardless of the time αMn>αSi. In 60 minutes, the degree of transition of silicon to the alloy was 64,0%, and αMn-84,2%.

Figure 2 provides information on the effect of the melting time and the amount of steel chips on the αMnandαSi, which shows that the αMn and especially theαSiare greatly influenced by the amount of steel chips. At 60 minutes of melting, an increase of 3 to 9% of the steel chips increases theαMnfrom 82,4 to 86,0%, and theαSi -from 56,0 to 72,0%.



1-3% steel shavings 2-9% steel shavings

Figure 2 - Effect of the melting time and the amount of steel chips on the degree of Si and Mn recovery in the alloy

To determine the optimal time of electric melting, the amount of steel chips at αMnand αSithe studies were carried out by the method of rotatable planning of experiments (Box-Hunter plan), followed by the construction of three-dimensional and planar images [19]. Table 2 shows the planning matrix and the experimental results of the influence of steel chips (Ch., %, by weight of dust) and coke (Coke, %, by weight of dust) on the degree of extraction of Mn and Si in the alloy.

Table 2 - Planning matrix and results of electric melting of ferrosilicon manganese dust on the effect of steel chips and coke on the degree of extraction of manganese and silicon in the alloy

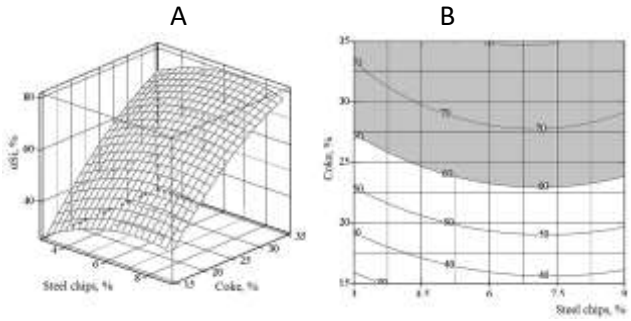
№	Variables				α_{Si}, %	α_{Mn}, %
	Encoded view		*Natural look*			
	X1	*X2*	*Ch, %*	*Coke, %*		
1	-1	-1	3,9	17,9	42.6	60.7
2	1	-1	8,1	17,9	50.6	74
3	-1	1	3,9	32,1	71.7	86.3
4	1	1	8,1	32,1	77.7	94.1
5	1.41	0	9	25	59.3	91
6	-1.41	0	3	25	54.4	76.3
7	0	1.41	6	35	79.8	93
8	0	-1.41	6	15	33.3	59.4
9	0	0	6	25	66	83
10	0	0	6	25	64.7	83.8
11	0	0	6	25	64.1	84
12	0	0	6	25	62.8	84.6
13	0	0	6	25	62	84.9

Based on the data in the table, the regression equations αSi=f (Ch, Coke) and αMn= f (Ch, Coke):

$$\alpha Si=-56,477+9,015\cdot Ch+5,022\cdot Coke-5,776\cdot 10^{-1}\cdot Ch^2-5,535\cdot 10^{-2}\cdot Coke^2-3,353\cdot 10^{-2}\cdot Ch\cdot Coke \quad (1)$$

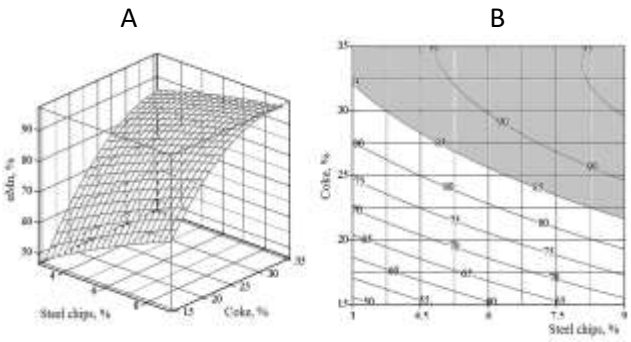
$$\alpha Mn=42,07+6,139\cdot Ch+6,377\cdot Coke-1,111\cdot 10^{-1}\cdot Ch^2-8,376\cdot 10^{-2}\cdot Coke^2-9,222\cdot 10^{-2}\cdot Ch\cdot Coke \quad (2)$$

On the basis of relations (1) and (2) according to [20], volumetric and planar images of the dependences αSi=f (Ch, Coke) and αMn= f (Ch, Coke) are constructed (Figure 3, 4).



A- volumetric images, B- planar images
Numbers on the lines- αSi, %

Figure 3 - Influence of steel chips and coke on the degree of silicon recovery in the alloy



A- volumetric images, B- planar images
Numbers on the lines- αMn, %

Figure 4 - Effect of steel chips and coke on the degree of manganese recovery in the alloy

Figure 3 shows that within 60 min αSi from 60 to 80,3% (shaded area) 3-9% of steel shavings and 22.7-35% of coke from the mass of dust are noted. Manganese is reduced better thansilicon (Fig. 4). αMn 85-93.1% (shaded area) is possible with 3-9% steel shavings and 21.6-35% by weight of dust. Table 3 shows the experiment planning matrix and their results on the effect of time (τ, min) and steel chips (Ch, % of the dust mass) on the degree of extraction of manganese and silicon into the ferroalloy. This series of experiments was conducted in the presence of 25% coke.

Table 3 - Planning matrix and results of electric melting of ferrosilicon manganese dust on the effect of steel chips and time on the degree of extraction of manganese and silicon into thealloy

№	Variables				α_{Si}, %	α_{Mn}, %
	Encoded view		*Natural look*			
	X1	*X2*	*τ, min*	*Ch, %*		
1	-1	-1	34	3,9	32.5	56.8
2	1	-1	56	3,9	56.4	82.5
3	-1	1	34	8,1	27.7	66.7
4	1	1	56	8,1	67.2	85.0
5	1.41	0	60	6	64.8	84.2
6	-1.41	0	30	6	21.7	41.6
7	0	1.41	45	9	59.0	83.3
8	0	-1.41	45	3	49.3	75.0
9	0	0	45	6	54.0	79.0
10	0	0	45	6	54.9	81.9
11	0	0	45	6	55.4	79.5
12	0	0	45	6	55.2	81.4
13	0	0	45	6	56.0	82.0

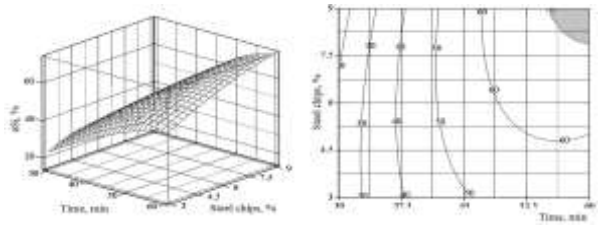
Using the data in Table 3, the regression equations αSi=f (Ch, τ) andαMn= f (Ch, τ):

$$\alpha Si=-90{,}063+5{,}32\cdot\tau-3{,}26\cdot Ch-5{,}463\cdot10^{-2}\cdot\tau^2-2{,}64\cdot10^{-1}\cdot Ch+1{,}68\cdot10^{-1}\cdot\tau\cdot Ch; \quad (3)$$

$$\alpha Mn=-148{,}039+7{,}986\cdot\tau+6{,}05\cdot Ch-7{,}023\cdot10^{-2}\cdot\tau^2-8{,}48\cdot10^{-2}\cdot Ch^2-8{,}008\cdot10^{-2}\cdot\tau\cdot Ch. \quad (4)$$

Based on equations 3 and 4, volumetric and horizontal images of the dependence [20] αSi=f (Ch, τ) and αMn= f (Ch, τ) are constructed (Figure 5, 6).

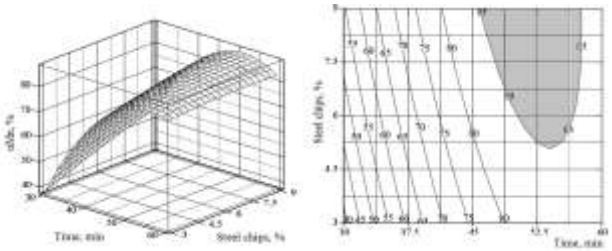
А Б



А- volumetricimages, B- planar images
Numbers on the lines- αSi, %

Figure 5-Effect of steel chips and time on the degree of silicon recovery in the alloy

А Б



А- volumetricimages, B- planar images
Numbers on the lines- αMn, %

Figure 6-Effect of steel chips and time on the degree of manganese recovery in the alloy

Figure 5 shows the effect of the melting time and the amount of steel chips on the αSiin the alloy. It can be seen that in order to achieve αSi≥70% the process in the presence of 25% coke must be carried out for 55.8-60 minutes in the presence of 8.1-9% steel chips, and in order to achieve αMnin the alloy of 80-85% (Figure 6 (shaded area), the process must be carried out in the presence of 25% coke, 5.7-9.0% steel chips from the dust mass for 41.2-54.4 minutes.

The mass of the ferroalloy obtained by melting 665g of the charge for 60 minutes (Figure 7, Table 4), containing 500g of dust, 125g of coke, 40g of steel chips, was 258g (38.8% of the charge weight or 51.6% of the dust weight). The degree of extraction of manganese in the alloy was 82.3%, silicon 66.1%. The ferroalloy contained 65%Mn, 14,9%Si, 3,6%C, 14,1%Fe and 1,3% others. According to [21], the resulting ferroalloy belongs to ferrosilicon manganese of the FeMnSi12 brand.

Figure 7 - Photo of a ferroalloy sample

Table 4 - Elemental composition of a ferroalloy sample obtained by a scanning electron microscope

Element	C	F	Na	Mg	Al	Si	S
Weight class, %	2.79	1.3	0.56	0.74	1.25	14.50	0.80
Element	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	
Weight class, %	1.21	0.69	0.26	1.27	61.06	13.57	

Conclusions

Based on the results obtained on the study of the influence of the time of electric melting, the amount of steel chips and coke on the electric melting of dusts produced by ferrosilicon manganese, the following conclusions can be drawn:

- to achieve αSi≥70% the process must be carried out in the presence of 25% coke and 8.1-9% steel chips from the dust mass for 55.8-60 minutes, and to achieve an αMn of 80-85% alloy, the process

must be carried out in the presence of 25% coke, 5.7-9.0% steel chips for 41.2-54.4 minutes.

- when melting a charge containing 75.2% of dust, 18.8% of coke, 6% of steel chips, for 60 minutes, the mass of the ferroalloy was 258 g (38.8% of the mass of the charge or 51.6% of the mass of dust). The degree of extraction of manganese in the alloy was 82.3%, silicon 66.1%. The resulting ferroalloy belongs to the ferrosilicon manganese of the FeMnSi12 brand.

Conflict of interest. On behalf of all the authors, the correspondent author declares that there is no conflict of interest.

Cite this article as: Shevko V.M., Aitkulov D.K., Badikova A.D., Tuleyev M.A. Ferroalloy production from ferrosilicon manganese dusts. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021. Volume 3, Issue 318, pp. 43-50. https://doi.org/10.31643/2021/6445.27

Ферросиликомарганец өндірісінің шаңдарынан ферроқорытпа алу

[1] Шевко В.М., [2] Айткулов Д.К., [1] Бадикова А.Д., [1] Тулеев М.А.

[1] М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан
[2] Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы, Алматы, Қазақстан

Мақала келді: *09 маусым 2021*
Сараптамадан өтті: 14 шілде *2021*
Қабылданды: 03 *тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада ферроқорытпа алынатын ферросиликомарганецті шаңдардың электр балқымасына уақыттың, болат жоңқалары мен кокс мөлшерінің әсері бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Зерттеулер екінші ретті рототабельді жоспарлау әдісімен (Бокс-Хантер жоспарлары) және зертханалық кен-термиялық доғалы пеште шаңды электрлі балқыту арқылы жүргізілді. Зерттеулерді жүргізу барысында «Тараз металлургиялық зауыты» ЖШС-нің ферромарганец өндірісіндегі шаң, кокс және болат жоңқалары қолданылды. Үрдісті жүргізгенде αSi≥70% жету үшін шаң массасының 25,8% кокс және 8,1-9% болат үгінділерінен тұратын мөлшері 55,8-60 минут ішінде балқытылатыны, ал αMn қорытпасы 80-85%-ға жету үшін үрдісті 25% кокс, 5,7-9,0% болат жоңқалар қатысуымен 41,2-54,4 минут ішінде жүргізу керек екендігі анықталды. Құрамында 75,2% шаң, 18,8% кокс, 6% болат жоңқасы бар шихтаны 60 минут ішінде балқытқан кезде ферроқорытпаның салмағы 258 г-ды құрады (шихтаның салмағынан 38,8% немесе шаңның салмағынан 51,6%). Марганецтің қорытпаға өту дәрежесі 82,3%, кремнийдің - 66,1% болды. Алынған ферроқорытпа FeMnSi12 маркалы ферросиликомарганецке жатады.

Түйін сөздер: шаң, ферросиликомарганец, болат жоңқалар, кокс, электрлі балқыту.

Авторлар туралы ақпарат:

Шевко Виктор Михайлович — *Техника ғылымдарының докторы, профессор, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің металлургия кафедрасының меңгерушісі. Шымкент, Қазақстан. E-mail: shevkovm@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-9814-6248.*

Айткулов Досмурат Қызылбиевич — *Техника ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығының ғылыми-зерттеу директоры, Алматы, Қазақстан.E-mail: aitkulov_dk@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003 -2571-6710*

Бадикова Александра Дмитриевна — *Техника және технология магистрі, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің кіші ғылыми қызметкері. Шымкент, Қазақстан. E-mail: sunstroke_91@mail.ru, ORCID ID: : 0000-0003-0027-4258*

Тулеев Мустафа Азатович — *техника ғылымдарының магистрі, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің "Металлургия" кафедрасының оқытушысы. Шымкент, Қазақстан. Email: mustafa19930508@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-1439-8676*

Получение ферросплава из пылей производства ферросиликомарганца

[1] Шевко В.М., [2]Айткулов Д.К., [1]Бадикова А.Д., [1]Тулеев М.А.

[1]Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
[2]Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

Поступила: *09 июня 2021*
Рецензирование: *14 июля 2021*
Принята в печать: *03 августа 2021*

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся результаты исследований по влиянию времени, количества стальной стружки и кокса на электроплавку пылей ферросиликомарганца с получением ферросплава. Исследования проводили методом рототабельного планирования второго порядка (планы Бокса-Хантера) и электроплавкой пылей в лабораторной руднотермической дуговой печи. При проведении исследований использовали пыль производства ферромарганца ТОО «Таразский металлургический завод», кокс и стальную стружку. Установлено, что для достижения αSi≥70% процесс необходимо проводить в присутствии 25% кокса и 8,1 - 9% стальной стружки от массы пыли в течение 55,8-60 минут, а для достижения αMn в сплав 80 - 85% процесс необходимо проводить в присутствии 25% кокса, 5,7 - 9,0% стальной стружки в течение 41,2 - 54,4 мин. При плавке шихты, содержащей 75,2% пыли, 18,8% кокса, 6% стальной стружки, в течение 60 мин масса ферросплава составила 258г (38,8% от массы шихты или 51,6% от массы пыли). Степень извлечения марганца в сплав составила 82,3%, кремния 66,1%. Полученный ферросплав относится к ферросиликомарганцу марки FeMnSi12.

Ключевые слова: пыль, ферросиликомарганец, стальная стружка, кокс, электроплавка.

Информация об авторах:

Шевко Виктор Михайлович	*Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой "Металлургия" Южно-Казахстанского университета им. М.Ауэзова. Шымкент, Казахстан. E-mail: shevkovm@mail.ru , ORCID ID: 0000-0002-9814-6248.*
Айткулов Досмурат Кызылбиевич	*доктор технических наук, профессор, директор научных исследований Национального центра по комплексные переработки минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан. E-mail: aitkulov_dk@mail.ruЮ, ORCID ID: 0000-0003-2571-6710*
Бадикова Александра Дмитриевна	*магистр техники и технологий, младший научный сотрудник Южно-Казахстанского университета им. М.Ауэзова. Шымкент, Казахстан. E-mail: sunstroke_91@mail.ru, ORCID ID:0000-0003-0027-4258*
Тулеев Мустафа Азатович	*магистр технических наук, преподаватель кафедры "Металлургия» Южно-Казахстанского университета им. М.Ауэзова. Шымкент, Казахстан. E-mail: mustafa19930508@mail.ru, ID ORCID:. 0000-0002-1439-8676*

Литература

[1] Гасик М.И. Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. - М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764с.
[2] Доменное производство ферромарганца, ферросилиция и феррохрома. Metalspace. [Электрон. ресурс]-2021. - URL:https://metalspace.ru/en/history-metallurgy/tom3/iron-alloys/1147-domennoe-proizvodstvo-ferromargantsa-ferrosilitsiya-i-ferrokhroma.html (дата обращения: 15.05.2021)
[3] Пат. 2 134 299 РФ. Способ выплавки ферромарганца в доменных печах / Рубин З.Е., Некрасов Г.Е., Брусенко С.В., Шепилов С.В., Титов В.И., Хайдуков В.П., Бабаев Э.Д., Бабаев М.Д., Ярошевский С.Л., Бродский М.Л. Опубл. 10.08.1999.
[4] Пат. 2190683 РФ. Способ выплавки ферросиликомарганца / Мизин В.Г., Зарапин А.Ю., Перекатов С.В., Захаров Д.В., Харлан В.В., Хайбуллин В.Г. Опубл. 10.10.2002.
[5] Рысс М.А. Производство ферросплавов. -М.: Металлургия,1985. -344 с.
[6] Пат. SU1636469A2. Способ получения ферросиликомарганца/ Столяр О.Ю., Мельниченко А. А., Филиппов И. Ю., Иванова В. П., Иванишко В. С. Опубл. 23.03.1991. Бюл. №11
[7] Ферросиликомарганец (МнС17). ЗАО «Камышинский литейно-ферросплавный завод». [Электрон. ресурс]-2021. - URL: https://www.zaoklfz.ru/docs/ferrosilikomarganets.html (дата обращения: 10.05.2021)
[8] Пат. RU93020147A РФ. Способ получения ферросиликомарганца // Гладышев Н.Г., Колганов Г.С., Лезник И.Д., Кошелев С.П., Исхаков А.Ф., Вайнштейн Ш.И., Воронин Б.В., Кретинин А.С., Кошелев И.С., Зверев В.А., Тарасов Е.Н., Хмелевской А.Б. Опубл. 20.04.1993.

[9] Сариев О. Р., Досекенов М. С., Келаманов Б. С., Абдирашит А. М. Выплавка высокоуглеродистого ферромарганца на высокоосновных шлаках // Комплексное использование минерального сырья. -2020. -№4(315). -С.63-73. https://doi.org/10.31643/2020/6445.38

[10] Бюро национальной статистики Агентства по стратегическому планированию и реформам Республики Казахстан. [Электрон. ресурс]-2021. -URL: https://stat.gov.kz/(дата обращения: 13.05.2021)

[11] Рынок силикомарганца в 2020 году и 1 квартале 2021 года. Информационное агентство MetalTorg.Ru. [Электрон. ресурс] -2021. -URL: https://www.metaltorg.ru/analytics/ores/?id=789 (дата обращения: 13.05.2021)

[12] Кожамуратов Р.У., Сафаров Р.З., Шоманова Ж.К., Носенко Ю.Г. Утилизация отходов ферросплавного производства // Global Science and Innovations 2017: матер. междунар. конф. -Bursa, Turkey, 2017. -С. 207-213.

[13] Казюта В. И. Утилизация пыли металлургических производств и отработанных фильтровальных материалов // Сталь. -2014. -№9. -С. 95-102

[14] Stalinsky D.V., Petrov Y.L. Innovative approaches when creating modern environmentally safe and energy efficient ferroalloy productions // Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. -Kiev, Ukraine, 2015. – T. 2. – P. 733–737.

[15] Равич Б. М., Окладников В. П., Лыгач В. Н., Менковский М. А. Комплексное использование сырья и отходов. -М.: Химия, 1988. -288 с.

[16] Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Жинова Е.В., Жилина И.М., Жамухаметова А.Т. Гидрометаллургическая переработка некондиционного марганецсодержащего сырья с получением высококачественных продуктов// Комплексное использование минерального сырья. -2018. -№. 4. -С.166-172. https://doi.org/10.31643/2018/6445.43

[17] Shevko V.M., Sinelnikov I.P., Karataeva G.E., Badikova A.D. Electrothermal re-processing of dust produced during ferromanganese production // Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University. -2020. -24(4). -P.931–944. https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-4-931-944

[18] Синельников И. П., Шевко В. М., Каратаева Г. Е. Получение ферросплава из пылей производства ферросиликомарганца// Повышение качества образования, современные инновации в науке и производстве: матер. междунар. научн. -практ. конф. -Экибастуз-Прокопьевск, Казахстан. -2020. -С. 63-67

[19] Ахназарова С.Л., Кафаро Volume 3, Issue 318, 2021 в В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. -М.: Высшая школа, 1985. -327 с.

[20] Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. -СПб: БХВ-Петербург, 2009. -512 с

[21] ГОСТ 4756-91. Ферросиликомарганец. Технические требования и условия поставки. -М.: Стандартинформ, 2011. -7с.

Reference

[1] Gasik M.I., Lyakishev N.P. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov* (Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys). Moscow: SP Intermet Engineering, 1999, 764. (in Russ.).

[2] Blast-furnace production of ferromanganese, ferrosilicon and ferrochrome. Metalspace. URL:https://metalspace.ru/en/history-metallurgy/tom3/iron-alloys/1147-domennoe-proizvodstvo-ferromargantsa-ferrosilitsiya-i-ferrokhroma.html (date of access: 15.05.2021)

[3] Pat. 2 134 299 RU. *Sposob vyplavki ferromargantsa v domennykh pechakh* (Method for smelting ferromanganese in blast furnaces) / Rubin Z.E., Nekrasov G.E., Brusenko S.V., Shepilov S.V., Titov V.I., Khaydukov V.P., Babayev E.D., Babayev M.D., Yaroshevskiy S.L., Brodskiy M.L. Opubl. 10.08.1999. (in Russ.).

[4] Pat. 2190683 RU. *Sposob vyplavki ferrosilikomargantsa* (Method of ferrosilicon manganese smelting)/ Mizin V.G., Zarapin A.Yu., Perekatov S.V., Zakharov D.V., Kharlan V.V., Khaybullin V.G. Opubl. 10.10.2002. (in Russ.).

[5] Ryss M.A. *Proizvodstvo ferrosplavov (*Ferroalloy production). Moscow: Metallurgy, 1985, 344 (in Russ.).

[6] Pat. SU1636469A2. *Sposob polucheniya ferrosilikomargantsa* (Method of producing ferrosilicon manganese)/ Stolyar O.Yu., Melnichenko A. A., Filippov I. Yu., Ivanova V. P., Ivanishko V. S. Opubl. 23.03.1991, №11. (in Russ.).

[7] Ferrosilicon manganese (MnC17). CJSC Kamyshinsk Foundry and Ferroalloy Plant-URL: https://www.zaoklfz.ru/docs/ferrosilikomarganets.html (date of access: 10.05.2021)

[8] Pat. RU93020147A RU. *Sposob polucheniya ferrosilikomargantsa* (Method of producing ferrosilicon manganese) // Gladyshev N.G., Kolganov G.S., Leznik I.D., Koshelev S.P., Iskhakov A.F., Vaynshteyn Sh.I., Voronin B.V., Kretinin A.S., Koshelev I.S., Zverev V.A., Tarasov E.N., Khmelevskoy A.B. Opubl. 20.04.1993. (in Russ.).

[9] Sariyev O. R., Dosekenov M. S., Kelamanov B. S., Abdirashit A. M. *Vyplavka vysokouglerodistogo ferromargantsa na vysokoosnovnykh shlakakh (*High-carbon ferromanganese smelting on high-base slags*)// Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2020. *4(315)*, 63-73. https://doi.org/10.31643/2020/6445.38 (in Russ.).

[10] Agency for Strategic planning and reforms of the Republic of Kazakhstan Bureau of National statistics. URL: https://stat.gov.kz/ (date of access: 13.05.2021)

[11] Silicomanganese market in 2020 and Q1 2021. Information agency MetalTorg.Ru. URL: https://www.metaltorg.ru/analytics/ores/?id=789 (date of access: 13.05.2021)

[12] Kozhamuratov R.U., Safarov R.Z., Shomanova Zh.K., Nosenko Yu.G. *Utilizatsiya otkhodov ferrosplavnogo proizvodstva* (Utilization of ferroalloy production waste) // *Global Science and Innovations 2017: mater. mezhdunar. konf.* (Global

Science and Innovations 2017: proceedings of Internation. Conf. Bursa, Turkey, 2017. 207-213. (in Russ.).

[13] Kazyuta V. I. *Utilizatsiya pyli metallurgicheskikh proizvodstv i otrabotannykh filtrovalnykh materialov* (Utilization of metallurgical dust and used filter materials) // *Stal =Steel*. 2014. 9, 95-102 (in Russ.).

[14] Stalinsky D.V., Petrov Y.L. Innovative approaches when creating modern environmentally safe and energy efficient ferroalloy productions // Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. Kiev, Ukraine, 2015. *2,* 733–737 (in English)

[15] Ravich B. M., Okladnikov V. P., Lygach V. N., Menkovskiy M. A. *Kompleksnoye ispolzovaniye syria i otkhodov* (Integrated use of raw materials and waste). Moscow: Chemistry, 1988, 288. (in Russ.).

[16] Isabayev S.M., Kuzgibekova Kh.M.. Zhinova E.V., Zhilina I.M., Zhamukhametova A.T. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka nekonditsionnogo marganetssoderzhashchego syria s polucheniyem vysokokachestvennykh produktov* (Hydrometallurgical processing of non-concentrated manganese - containing raw material with receiving high-quality products)// *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2018. *4*, 166-172. https://doi.org/10.31643/2018/6445.43 (in Russ.).

[17] Shevko V.M., Sinelnikov I.P., Karataeva G.E., Badikova A.D. Electrothermal re-processing of dust produced during ferromanganese production // *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2020. *24(4)*, 931–944. https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-4-931-944 (in English)

[18] Sinelnikov I. P., Shevko V. M., Karatayeva G. E. *Polucheniye ferrosplava iz pyley proizvodstva ferrosilikomargantsa* (Obtaining ferroalloy from dusts of ferrosilicon manganese production) // *Povysheniye kachestva obrazovaniya. sovremennyye innovatsii v nauke i proizvodstve: mater. mezhdunar. nauchn. -prakt. konf. (Improving* the quality of education, modern innovations in science and production: proceedings of Internation. Conf.) Ekibastuz-Prokopyevsk, Kazakhstan, 2020. 63-67 (in Russ.).

[19] Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. *Metody optimizacii eksperimenta v himicheskoj promyshlennosti* (Experiment Optimization Methods in the Chemical Industry). Moscow: High school, 1985, 327. (in Russ.).

[20] Ochkov V.F. *Mathcad 14 dlya studentov, inzhenerov i konstruktorov* (Mathcad 14 for students, engineers and designers). St. Petersburg: BHV-Petersburg, 2009, 512 (in Russ.).

[21] State standard 4756-91. *Ferrosilikomarganets. Tekhnicheskiye trebovaniya i usloviya postavki* (Ferrosilicon manganese. Technical requirements and terms of delivery). Moscow: Standartinform, 2011, 7. (in Russ.).

Crossref
УДК 544.65
DOI: 10.31643/2021/6445.28
creative commons
МРНТИ 31.15.33

Dissolution of iron in sodium chloride solution during alternating current polarization

[1] Bayeshova A., [2] Bayeshov A., [1*] Kadirbayeva A., [1] Zhumabay F.

[1] NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", Center of Physico-Chemical Methoods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan
[2] "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Almaty, Kazakhstan

* Corresponding author email: altinay_aidyn2789@mail.ru

Received: 16 June 2021
Peer reviewed: 22 July 2021
Accepted: 04 August 2021

ABSTRACT
Iron compounds are widely used in many industries and engineering, and even in medicine. The existing methods of obtaining iron compounds are multi-stage and complex. The purpose of this work is to obtain iron (II) hydroxide and oxide from metal waste under alternating current action using one and two half-cycles. For the first time, the electrochemical behavior of iron electrode was studied by electrolysis method during alternating current polarization of industrial frequency in sodium chloride solutions. The iron polarization was carried out in pair with titanium, while the current density on the iron electrode varied in the range of 200-1200 A/m^2, and on the titanium is in the range of 20-100 kA/m^2. It is established that in the anode half-cycle of alternating current, iron is oxidized to form divalent ions. At this moment, the titanium electrode is in the cathode half-cycle, hydrogen is released on it, hydroxyl ions are formed in the cathode space. In the solution, ions interact with iron (II) ions to produce iron hydroxide. At temperatures above 60^{0}C, iron (II) hydroxide is dehydrated with the production of iron (II) oxide. The electrolysis was carried out in two electrolyzers connected to each other in parallel with the immersion of pair of "titanium-iron" electrodes into each electrolyzer. The iron dissolution occurs simultaneously in two half-cycles of alternating current and this approach is proposed for the first time. The process productivity increases by more than 1.5 times.

Keywords: iron, titanium, electrode, alternating current, two half-cycles, hydroxide, iron oxide.

Information about authors:

Bayeshova Azhar — *doctor of technical sciences, professor. NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", professor of general and inorganic chemistry, Almaty, Kazakhstan. Email: Azhar.Baeshova@kaznu.kz, azhar_b@bk.ru, orcid id: https://orcid.org/*0000-0002-9076-8130

Bayeshov Abduali — *doctor of chemical sciences, professor, academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Head of the laboratory of electrochemical technologies, Almaty, Kazakhstan. Email: bayeshov@mail.ru; orcid id: https://orcid.org/0000-0003-0745-039X*

Kadirbayeva Altynay — *PhD, senior researcher, NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", Center of Physico-Chemical Methoods of Research and Analysis, E-mail: altinay_aidyn2789@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0702-1114*

Zhumabay Fatima — *PhD student of NJSC "Al-Farabi Kazakh National University", E-mail: zhumabay_fati@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-8914-9375*

Растворение железа в растворе хлорида натрия при поляризации переменным током

[1] Баешова А.К., [2] Баешов А., [1*] Кадирбаева А.С., [1] Жұмабай Ф.М.

[1]НАО «Казахский Национальный университет имени аль-Фараби», Центр физико-химических методов анализа, *Алматы, Казахстан*
[2] АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского», *Алматы, Казахстан*

* *Электронная почта автора: altinay_aidyn2789@mail.ru*

Поступила: *16 июня 2021*
Рецензирование: *22 июля 2021*
Принята в печать: *04 августа 2021*

АННОТАЦИЯ

Соединения железа находят широкое применение во многих отраслях промышленности и техники, и даже в медицине. Существующие способы получения соединений железа многостадийны и сложны. Целью данной работы является получение гидроксида и оксида железа (II) из металлических отходов под действием переменного тока с использованием одного и двух его полупериодов. Впервые исследовано электрохимическое поведение железного электрода методом электролиза при поляризации переменным током промышленной частоты в водных растворах хлорида натрия. Поляризацию железа проводили в паре с титаном, при этом плотность тока на железном электроде изменялась в интервале 200-1200 А/м^2, а на титановом – в пределах 20-100 кА/м^2. Установлено, что в анодном полупериоде переменного тока железо окисляется с образованием двухвалентных ионов. В этот момент титановый электрод находится в катодном полупериоде, на нем выделяется водород, в прикатодном пространстве образуются гидроксил-ионы. В растворе гидроксил-ионы взаимодействуют с ионами железа (II) с образованием гидроксида. При температурах выше 60^{0}С происходит дегидратация гидроксида железа (II) с формированием оксида железа. Проведен электролиз в двух электролизерах, соединенных между собой параллельно с погружением в каждый электролизер пары электродов «титан-железо». При этом растворение железа происходит одновременно в двух полупериодах переменного тока – этот подход предлагается впервые. Производительность процесса повышается более, чем в 1,5 раза.

Ключевые слова: железо, титан, электрод, переменный ток, два полупериода, гидроксид, оксид железа.

Информация об авторах:

Баешова Ажар Коспановна — *доктор технических наук, профессор, НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», профессор кафедры общей и неорганической химии, Алматы, Казахстан. Email: Azhar.Baeshova@kaznu.kz, azhar_b@bk.ru, orcid id: https://orcid.org/*0000-0002-9076-8130

Баешов Абдуали — *доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заведующий лабораторией электрохимических технологии, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан. . Email: bayeshov@mail.ru orcid id: https://orcid.org/0000-0003-0745-039X*

Кадирбаева Алтынай Сарсеновна — *PhD, с.н.с., НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», Центр физико-химических методов анализа, Алматы, Казахстан. E-mail: altinay_aidyn2789@mail.ru ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0702-1114*

Жұмабай Фатима Мұхамбетжанқызы — *PhD докторант НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби» Алматы, Казахстан. E-mail: zhumabay_fati@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-8914-9375*

Введение

В настоящее время производство химических соединений в Казахстане в основном сводится к выпуску продукции базовой химии. Внимание уделяется производству неорганических кислот и оснований, которые используются в процессах добычи и переработки полезных ископаемых, в получении различных видов минеральных удобрений. Кроме того, продукты базовой химии применяются в лакокрасочной промышленности, в производстве взрывчатых веществ, моющих средств. В то же время промышленность и другие секторы экономики нуждаются в различных солях, оксидах, гидроксидах металлов, в том числе, в соединениях железа.

Соединения железа находят широкое применение в самых разных отраслях техники и промышленности и даже в медицине. Сульфаты, хлориды железа могут быть применены в качестве коагулянтов при очистке сточных загрязненных вод. Хлорид железа (III) широко используется в органическом синтезе в качестве идеальной кислоты Льюиса, поскольку он является недорогим, эффективным, стабильным, экологически чистым и удобным агентом для нескольких полезных реакций, таких как полимеризация, окисление, окислительные соединения, восстановление, образование связей С-С связей и в качестве реагента на ключевых стадиях синтеза природных продуктов [1]. В последнее время много внимания обращается на синтез гетероциклов со структурным разнообразием, которые катализируются хлоридом железа (III). Авторы обзора [2] отмечают, что железные катализаторы являются одними из самых дешевых и легко доступных в синтезе

гетероциклических соединений. Важность этих синтезов заключена в том, что гетероциклы являются разнообразным и важным классом молекул, которые повсеместно встречаются в различных синтетических лекарствах, биологически активных природных продуктах, фармацевтических препаратах и агрохимикатах. Не менее широко используются оксиды и гидроксиды железа. Гидроксид железа (II), применяется в качестве исходного материала для получения железоокисных пигментов. Оксид железа участвует в доменном процессе выплавки чугуна. Применяется как компонент керамики и минеральных красок. В пищевой промышленности широко используется в качестве пищевого красителя под номером Е172 [3-5].

Традиционные способы получения оксидов железа предусматривают применение высоких температур, вредных газов или вакуума и др. В классических источниках литературы [6-8] приводятся следующие способы получения оксида железа (II): нагревание железа при низком парциальном давлении кислорода, разложение оксалата железа (II) в вакууме, взаимодействие железа с оксидом железа (III) или оксидом железа (II,III), восстановление оксида железа (III) угарным газом, термическое разложение оксида железа (II,III), термическое разложение гидроксида железа (II) без доступа воздуха, термическое разложение карбоната железа (II) без доступа воздуха. Как видно, известные способы отличаются тем, что условия получения оксидов железа требуют высоких температур, применения вакуума и т.д.

Существующие способы получения соединений железа многостадийны и сложны. Традиционным химическим технологиям присущи многие недостатки: образование большого количества сильнозагрязнённых сточных вод; накопление значительного количества трудноутилизируемых отходов минеральных солей, а также сложность создания унифицированных производств с быстрой сменой ассортимента производимых малотоннажных продуктов, обусловленная разнообразием необходимых окислителей или восстановителей [9]. Эти недостатки приводят к серьёзным экологическим последствиям. В этой связи ведутся исследования, направленные на разработку новых способов получения оксидов железа. Например, наночастицы оксида железа были успешно получены путем смешивания соли хлорида железа (III) ($FeCl_3$) с экстрактом листьев хны простым химическим методом с применением и без применения импульсной лазерной абляции (PLA) (Nd-YAG) [10].

Целью нашей работы является получение гидроксида и оксида железа (II) из металлических отходов под действием переменного тока с использованием одного и двух полупериодов переменного тока.

Электрохимические способы имеют преимущества перед химическими. Применение электрохимических процессов, позволяют отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, существенно сокращают или полностью исключают образование отходов минеральных солей, способствуют более эффективному использованию исходного сырья и материалов. Замена химических стадий на электрохимические в процессах синтеза неорганических и органических веществ позволяет:

– разрабатывать унифицированные технологические схемы производства различных веществ (вследствие универсальности окислителя и восстановителя – электрического тока);

– селективно осуществлять процесс, благодаря возможности установления требуемого значения потенциала электрода;

– снижать количество сточных вод и отходов за счёт создания технологий с замкнутым циклом водопользования и исключения химических окислителей или восстановителей.

– осуществлять синтез более чистых соединений.

Однако во многих случаях применение электрохимических процессов ограничиваются тем, что часто происходит пассивация электродов и производительность становится низкой.

В данной работе оригинальным результатом является то, что одновременно используются два электролизера, соединенные друг с другом параллельно (с точки зрения создания электрохимических цепей). Процесс организован таким образом, что растворение железных электродов протекает в каждом электролизере и в анодном, и в катодном полупериоде, т.е. происходит интенсификация процесса. В каждом электролизере происходит образование гидроксида железа, который далее

подвергается дегидратации с формированием оксида железа (II) в зависимости от условий электролиза. Такие результаты получены впервые, т.е. они являются новыми и оригинальными и позволяют разработать принципиально новый упрощенный способ получения соединений железа. Отмечаем, что осуществление целенаправленного электролиза под действием переменного тока с получением продуктов электролиза с высоким выходом по току, является новым результатом.

Экспериментальная часть

Исследование процесса электролиза вели в стеклянном электролизере. Электродами служили железо и титан. Были использованы железные электроды марки «сталь-3» с чистотой 97,1% и железо «Армко» с чистотой 99,2%. Результаты практически не отличались. В этой связи приведены результаты, полученные при применении железного электрода марки «сталь-3». Титановый электрод изготовлен из листа титана марки ВТ1-0 с чистотой 99,7%. В качестве электролита выбран водный раствор хлорида натрия. Электролиз вели при поляризации переменным током промышленной частоты (50 Гц). Принципиальная схема установки для растворения железа в одном полупериоде переменного тока представлена на рисунке 1.

Вторая часть экспериментов, посвященных процессу растворения железа в растворе хлорида натрия осуществлялась в двух электролизерах, соединенных между собой параллельно. В этом случае растворение железа происходило и в анодном, и в катодном полупериодах переменного тока. Для проведения таких процессов нами впервые использована установка, приведенная на рисунке 2.

В каждый электролизер погружается пара электродов «титан и железо». Титановый электрод используется в виде тонкой проволоки, железный электрод – в виде пластины. Порядок расположения электродов в двух электролизерах различается.

Электролизеры условно называем «первый» и «второй», также электроды условно называем «первый электрод» и «второй электрод». В первом электролизере первым электродом служит железо, вторым – титан. Во втором электролизе электроды располагают наоборот, т.е. первым электродом является титан, вторым – железо. Подача переменного тока осуществляется и регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора ЛАТР. При пропускании переменного тока через электрохимическую цепь каждый электрод в двух электролизерах попеременно находится то в анодном, то в катодном полупериоде.

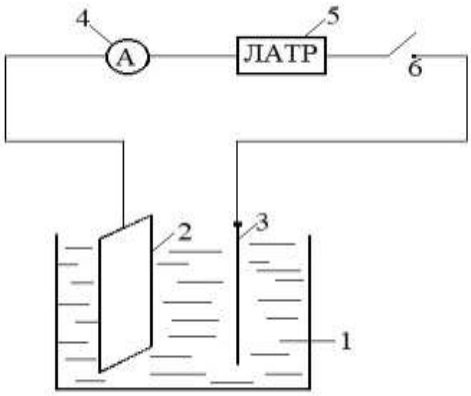


Рисунок 1 - Принципиальная схема установки для растворения железа в анодном полупериоде переменного тока.
1-электролизер; 2- железный электрод; 3 – титановый электрод; 4 – амперметр; 5- ЛАТР; 6-ключ

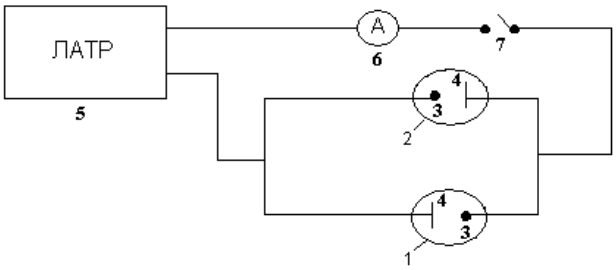


Рисунок 2 - Принципиальная схема установки для растворения железа и в анодном, и катодном полупериодах промышленного переменного тока: 1 и 2 – первый и второй электролизеры; 3 – железные электроды; 4 – титановые электроды; 5 – источник переменного тока; 6 – амперметр; 7 – ключ

Согласно приведенной схеме (рисунок 2), в первом электролизере (1) первым электродом является железо (4), вторым электродом – титан (3). Во втором электролизере (2) первым электродом является титан (3), вторым – железо (4).

Электролизеры заполняли раствором хлорида натрия. Затем поляризовали промышленным переменным током через ЛАТР (5). Электролиз проводили при различных плотностях тока на титановом и железном

электродах. Выход по току растворения железа рассчитывали на анодный полупериод переменного тока отдельно для каждого электролизера.

В процессе электролиза в обоих электролизерах при температурах ниже 50^0C наблюдается образование гидроксида железа (II), а выше этой температуры – оксид железа (II).

Обсуждение результатов

При проведении электролиза в водном растворе хлорида натрия при поляризации железного электрода в паре с титановым электродом переменным током промышленной частоты 50 Гц наблюдается интенсивное растворение железного электрода с последующим образованием гидроксида и оксида железа (II) в зависимости от условий электролиза. Растворение железа вели в электролизере без разделения электродных пространств сначала при комнатной температуре и далее при более высоких температурах при поляризации переменным током.

В процессе электролиза в начале анодного полупериода переменного тока на поверхности титанового электрода сразу же формируется оксидная пленка, обладающая полупроводниковыми (вентильными) свойствами, которая приводит к прекращению протекания электрического тока в электрохимической цепи в этом направлении. В этот момент железный электрод находится в катодном полупериоде и, соответственно, никакие электрохимические процессы на нем не протекают. А в тот момент, когда титановый электрод находится в катодном полупериоде переменного тока, на нем восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (1)$$

В этот момент железный электрод находится в анодном полупериоде и растворяется с образованием ионов железа (II):

$$Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^0 = -0{,}44\ В \qquad (2)$$

В объеме раствора ионы железа и гидроксил-ионы, образовавшиеся по реакциям (1) и (2), взаимодействуют между собой и в результате формируется гидроксид железа (II) по реакции (3):

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (3)$$

Следует отметить, что при повышении температуры (выше 50^0C) гидроксид железа может подвергаться дегидратации и, соответственно, может образоваться оксид железа (II):

$$Fe(OH)_2 \xrightarrow{t} FeO + H_2O \qquad (4)$$

При проведении электролиза в данном случае производительность процесса была достаточно низкая, это связано с тем, что гидроксид железа (II) образуется только в одном полупериоде (в анодном) переменного тока и выход по току не превышает 80%.

Исследовано влияние плотности тока на титановом и железном электродах, концентрации хлорида натрия и температуры электролита на выход по току растворения железного электрода. Как показали экспериментальные данные, в растворе хлорида натрия с концентрацией 200 г/л при использовании электрода из железа с площадью поверхности, равной 10 см^2 и проволочного титанового электрода, происходит интенсивное растворение железного электрода. Из рисунка 3 видно, что при изменении плотности тока на титановом электроде в пределах 5-20 кА/м^2 наблюдается повышение выхода по току до 70%, и далее в интервале плотностей тока 20-100 кА/м^2 выход по току снижается до 40%.

На рисунке 4 приведена зависимость выхода по току растворения железа от плотности тока на железном электроде. При плотности тока 200 А/м^2 выход по току растворения железа практически составляет 100% и далее в интервале плотностей тока 200-1200 А/м^2 выход по току снижается.

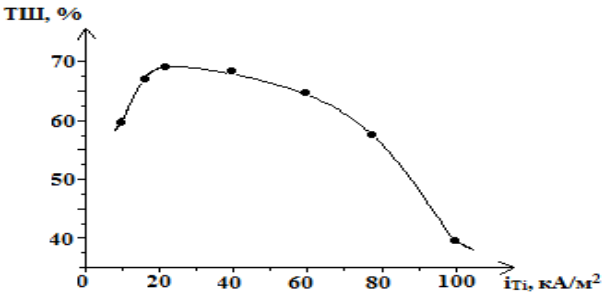


Рисунок 3 - Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току растворения железного электрода в водном растворе хлорида натрия при i_{Fe} = 1000 А/м^2, C(NaCl)= 200 г/л , τ= 0,5 час.

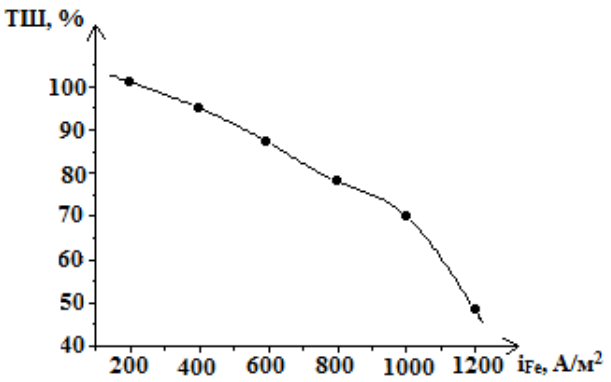


Рисунок 4 - Влияние плотности тока на железном электроде на выход по току растворения железа в водных растворах хлорида натрия при i_{Ti} = 20 кА/м^2, C(NaCl)= 200 г/л , τ= 0,5 час.

Концентрация хлорида натрия оказывает существенное влияние на величину выхода по току растворения железа. Наиболее высокое значение этого показателя (100%) наблюдается при концентрации хлорида натрия, равной 200 г/л. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к уменьшению выхода по току растворения железа от 100% до 45% (рис.5). Это можно объяснить тем, что, по-видимому, с увеличением концентрации хлорида натрия на поверхности титанового электрода начинают формироваться оксидные пленки титана (Ti_xO_y) с более слабыми вентильными свойствами.

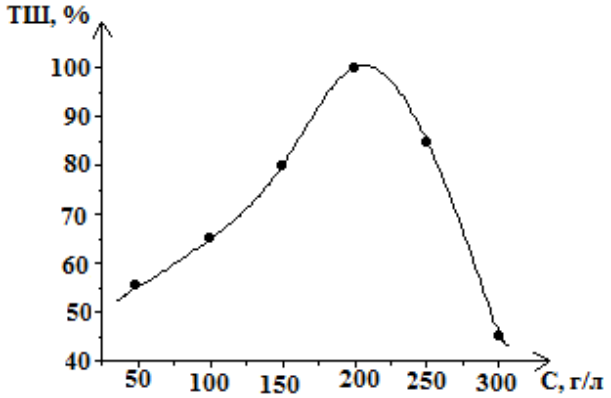


Рисунок 5 - Влияние концентрации хлорида натрия на выход по току растворения железа при i_{Ti} = 20 кА/м^2, i_{Fe} = 1000 А/м^2 , τ= 0,5 час

Изучено влияние продолжительности опыта на выход по току растворения железа. Время электролиза изменялось в пределах 0,25 - 1,5 час. Из рисунка 6 видно, что кривая зависимости проходит через максимум. В данных условиях эксперимента максимальный выход по току растворения железа достигается практически за 1 час и доходит примерно до 115%. При продолжении электролиза более 1 часа происходит уменьшение выхода по току растворения железа и в течение 1,5 час ВТ снижается до 81%. Это, по-видимому, связано с пассивацией поверхности железного электрода продуктами электролиза.

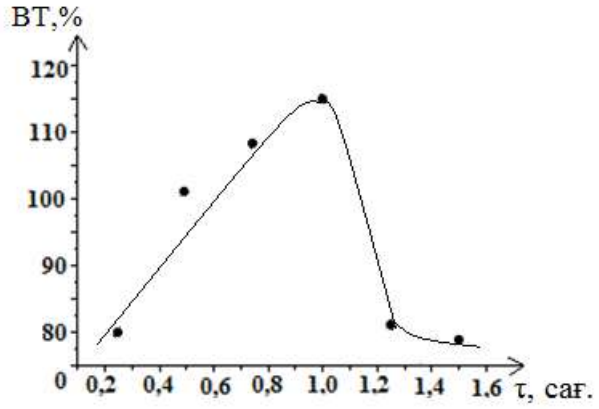


Рисунок 6 - Влияние продолжительности электролиза (час) на выход по току растворения железа в водных растворах хлорида натрия при i_{Ti} = 20 кА/м^2, i_{Fe} = 1000 А/м^2 , C(NaCl)= 200 г/л, t=20°C

На рисунке 7 приведена кривая зависимости выхода по току растворения железа от температуры. Следует отметить, что при температурах 50-60^{0}C и выше, начинают формироваться оксиды железа согласно реакции (4). В интервале температур 20-80 °C кажущийся выход по току превышает 100%. Это явление объясняется тем, что в начале анодного полупериода переменного тока на поверхности железа частично окисляются молекулы воды по реакции:

$$2H_2O - 2e \rightarrow O_2 + 4H^+ \qquad (5)$$

при этом электролит в приэлектродном простанстве подкисляется и в этой связи происходит химическое растворение железа. Кроме того, кислород, образовавшийся по реакции (5), может окислять железо, поверхность которого стала более активной:

$$Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \qquad (6)$$

Все это в целом приводит к кажущемуся повышению выхода по току. С целью повышения производительности процесса мы проводили эксперименты с использованием двух полупериодов переменного тока.

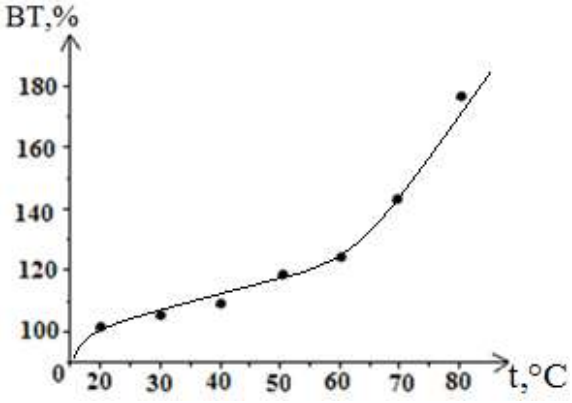


Рисунок 7 - Влияние температуры раствора на выход по току растворения железа при поляризации переменным током (i_{Ti} = 20 кА/м^2, i_{Fe} = 1000 А/м^2 , C(NaCl)= 200 г/л)

Эффективность процесса образования гидроксида железа увеличивается вследствие того, что в электрохимической цепи к первому электролизеру параллельно присоединяется второй электролизер и используется второй полупериод переменного тока.

В том случае, когда в первом электролизере железный электрод (3) находится в анодном полупериоде, он растворяется с образованием ионов железа по реакции (2). В этот момент титановый электрод находится в катодном полупериоде и на его поверхности выделяется водород по реакции (1), а в приэлектродном пространстве образуются гидроксил-ионы. Соответственно, в межэлектродном пространстве ионы железа (II) и гидроксил-ионы взаимодействуют с образованием гидроксида железа по реакции (3).

Отмечаем, что по цепи протекает переменный ток с частотой 50 Гц, в этой связи постоянно происходит смена направления тока. И в том случае, когда в первом электролизере железный электрод находится в катодном полупериоде, а титановый – в анодном, на поверхности проволочного титанового электрода при высоких плотностях тока мгновенно формируется тонкий оксидный слой, имеющий состав Ti_xO_y. Эта оксидная пленка обладает полупроводниковыми свойствами и протекание тока в этом направлении через этот электролизер прекращается. В этот момент ток начинает протекать через второй электролизер и, так как в параллельно соединенном втором электролизере железный электрод находится в анодном полупериоде, он растворяется с образованием ионов железа (II) по реакции (2). Титановый электрод в этот момент находится в катодном полупериоде и на его поверхности выделяется водород по реакции (1). Затем по химической реакции (3) образуется гидроксид железа (II).

Описанный цикл повторяется в двух электролизерах в каждом полном периоде переменного тока с частотой 50 Гц с образованием гидроксида железа (II). Соответственно, повышается производительность процесса образования данного соединения.

Исследовано влияние плотности тока на титановых и железных электродах в каждом электролизере на выход по току растворения железа.

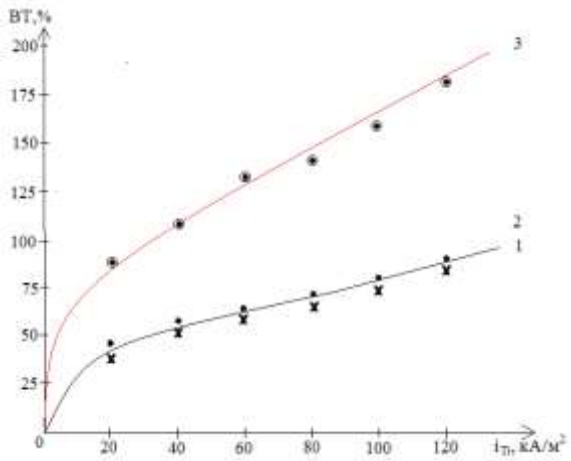
На рисунке 8 приведены кривые зависимости выхода по току растворения железного электрода от плотности тока на титановом электроде при поляризации пары электродов «титан-железо» переменным током в двух электролизерах в растворе хлорида натрия. Величины выхода по току растворения каждого железного электрода практически имеют одинаковые значения. Суммарный кажущийся выход по току возрастает с повышением плотности тока на титановом электроде и достигает 181,1%. В данном случае также, как и в опытах, проведенных в одном электролизере, имеет место химическое растворение железа и кажущийся выход по току имеет высокое значение.

Зависимости, приведенные на рисунке 9 отражают характер влияния плотности тока на железном электроде на выход по току растворения железа. В интервале плотностей тока 20-120 А/м^2 происходит уменьшение выхода по току растворения железа, как отдельно взятых электродов, так и в суммарном виде.

Как показывают результаты исследований, величина выхода по току растворения железа в каждом электролизере зависит от плотности тока на титановом и железном электродах. Характер влияния плотности тока на титановом и железном электродах на выход по току растворения железа в каждом электролизере и в суммарном виде отражен графически (рисунки 8 и 9).

Как видно из зависимостей, приведенных на рисунках 8 и 9 в оптимальных условиях экспериментов выход по току растворения железных электродов, т.е. выход по току

образования гидроксида железа (II) в каждом электролизере превышает 70%. Эта величина ВТ наблюдается при плотностях тока, равных 80-120 кА/м^2 на титановом электроде и при плотностях тока на железном электроде, равных 800-1000 А/м^2.



1- **(x)** -выход по току растворения железа в первом электролизере

2- (•) -выход по току растворения железа во втором электролизере

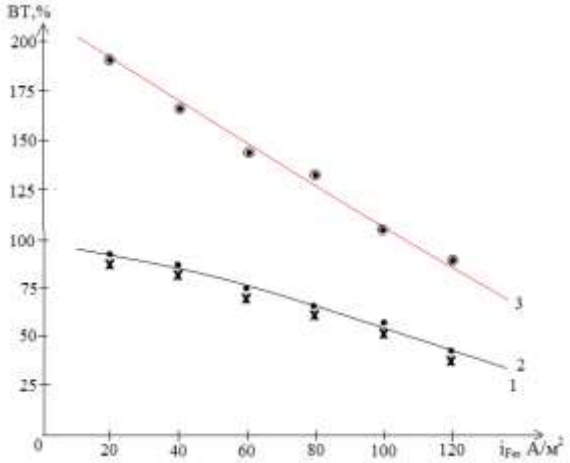
3-(◉) - суммарный выход по току растворения железа в двух электролизерах

i_{Fe} = 1000 А/м^2 , C(NaCl)= 200 г/л , τ= 0,5 час

Рисунок 8 - Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току растворения железа при поляризации пары электродов «титан-железо» в двух электролизерах

Следует отметить, что при проведениях вышеуказанных исследований нами обнаружено такое явление. Результаты, полученные при электролизе только в одном электролизере, показали, что с повышением плотности тока на титановом электроде в пределах 20-120 кА/м^2 выход по току растворения железа с образованием гидроксида железа (II) уменьшается. А при проведении электролиза в двух параллельно соединенных электролизерах, наоборот, данный показатель увеличивается. В данный момент затрудняемся объяснить обнаруженное явление, видимо необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, нами впервые предлагается использование одновременно двух полупериодов переменного тока для электрохимического растворения железных электродов с последующим формированием гидроксида железа (II), что позволяет повысить производительность синтеза данного соединения более, чем в 1,5 раза, т.е. кажущийся ВТ растворения железа в целом превышает 160 %.



1-**(x)** -выход по току растворения железа в первом электролизере

2-(•) -выход по току растворения железа во втором электролизере

3-(◉) - суммарный выход по току растворения железа в двух электролизерах

i_{Ti} = 20 кА/м^2 , C(NaCl)= 200 г/л , τ= 0,5 час

Рисунок 9 - Влияние плотности тока на железных электродах на выход по току растворения железа при поляризации пары электродов «титан-железо» в двух электролизерах в растворе хлорида натрия.

Мы полагаем, что на основании приведенных результатов можно получать оксиды и гидроксиды железа из отходов промышленности в виде лома, кусков и т.д.

Эффективность и экономичность результатов можно обосновать следующими примерами: стоимость лома железа составляет 50-60 тг/кг, расход электроэнергии при поляризации переменным током можно оценить следующим образом: для растворения 1 кг железа (при электрохимическом эквиваленте реакции $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$, равной 1,05 г/А·час, необходимо 1 квт·ч, т.е. стоимость не более 30 тенге. В то же время в настоящее время стоимость соединений железа колеблется в пределах 3000 тг/кг и более (в зависимости от чистоты реагента. В этой связи считаем, что создание технологии получения соединений железа с использованием дешевого промышленного переменного тока может стать достаточно рентабельным.

В настоящее время известны способы, которые основаны на анодном растворении железа. Например, для того, чтобы получить оксиды и гидроксиды железа из его лома, требуется первоначально анодно растворить железо в солянокислых или сернокислых растворах. При этом процесс осуществляется в электролизерах с разделенными электродными пространствами под действием постоянного тока. Для разделения применяется мембрана. Как видно, для проведения такого процесса необходимы выпрямитель тока, мембрана (это влечет за собой дополнительные расходы и требует дополнительную площадь). Кроме того, есть способ, предусматривающий измельчение лома железа и растворение его в концентрированных растворах кислот при высокой температуре. Далее полученные растворы необходимо нейтрализовать до pH гидратообразования и т.д. Как видно, это очень сложный и многостадийный процесс. Применяются агрессивная среда, высокая температура, дополнительные реагенты.

В данной работе впервые показана возможность применения в качестве электролита раствора хлорида натрия (недорогого, неагрессивного реагента). Кроме того, процесс проводится под действием переменного тока (нет необходимости в выпрямителе) без разделения электродных пространств (мембрана не нужна) и при комнатной температуре (нет расходов на нагрев). При этом из металлического лома железа можно получить чистые соединения: гидроксиды и оксиды. Следует отметить: например, при применении раствора сульфата натрия при поляризации постоянным током анодное растворение железа не происходит, электрод пассивируется. А в растворе хлорида натрия железо растворяется с низким выходом по току и далее, с течением времени также пассивируется. Отмечаем, что решить такие проблемы позволяет только применение переменного тока.

Способ может представлять интерес и как «зеленая технология», так как применяются абсолютно безвредные реагенты и в окружающую среду не выделяются вредные газы.

В таблице 1 приведен элементный состав осадка, полученного при температуре раствора 60^0C. Отмечаем, что при повышении температуры электролита до 60^0C происходит дегидратация гидроксида железа (II) с образованием оксида железа (II). Гидроксид и оксид железа (II) отделяют от раствора фильтрацией в инертной среде. А в присутствии кислорода воздуха происходит частичное окисление железа (II) до железа (III). В этой связи осадки после электролиза, полученные в атмосфере воздуха идентифицированы рентгенофазовым и элементным анализами как Fe_3O_4. В таблице 3 приведен элементный состав осадка, полученного при температуре раствора 60^0C.

Как видно из таблицы, полученный осадок в основном состоит из железа и кислорода. Среднее содержание железа составляет 71,04%, кислорода 27,90%, что соответствует стехиометрическому составу магнетита - Fe_3O_4 с учетом примесей, присутствующих в пределах 0,16-0,32%.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют (рис.10) о том, что при поляризации переменным током в основном формируется магнетит Fe_3O_4 и кроме того присутствует в осадке α-FeO (OH).

На рисунке 11 приведена микрофотография порошков, полученных после электролиза. Результаты изучения микрофотографии показывают, что после электролиза формируются оксиды железа с размерами частиц 1-3 мкм. имеющие сферическую форму.

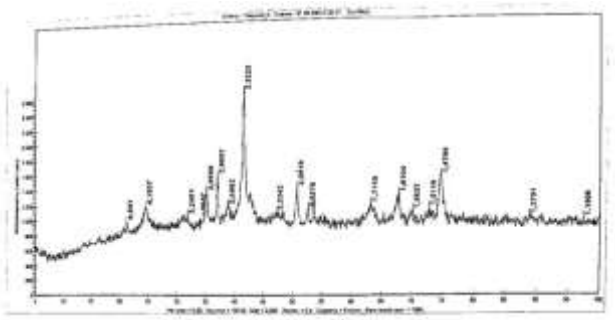


Рисунок 10 - Рентгенограмма оксида железа полученного после электролиза переменным током промышленной частоты (обнаружены рефлексы Fe_3O_4 магнетит (ASTM 19-629), и рефлексы α-FeO(OH) (ASTM 29-713), рефлекс NaCl (ASTM 5-628)

Таблица 1 - Элементный состав осадка, полученного после электролиза из раствора хлорида натрия при температуре раствора 60^0C

Спектр	O	Na	Al	Si	Cl	Mn	Fe	Итог

Спектр 1	28,48	0,22	0,09	0,16	0,34	0,28	70,43	100,00
Спектр 2	27,29	0,07	0,15	0,24	0,11	0,22	71,92	100,00
Спектр 3	27,92	0,18	0,15	0,24	0,27	0,47	70,77	100,00
Среднее	27,90	0,16	0,13	0,21	0,24	0,32	71,04	100,00

*Параметры обработки (выполнен анализ всех элементов (нормализован)
Все результаты в весовых %

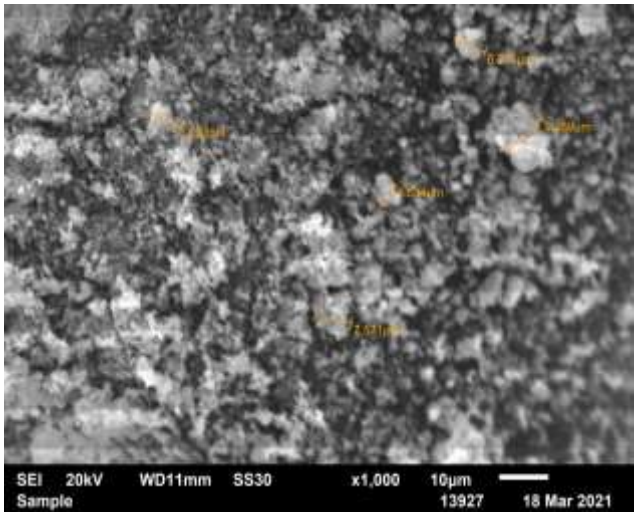


Рисунок 11 - Электронная микрофотография оксида железа, полученного в растворе хлорида натрия при температуре раствора 60^{0}С.

Таким образом, отмечаем, что в последнее время промышленный переменный ток широко применяется для получения различных неорганических соединений ряда металлов [11-13], однако при этом используется лишь один полупериод переменного тока. В предлагаемом нами способе впервые используются одновременно два полупериода переменного тока для растворения железа с последующим формированием гидроксида, оксида железа (II) и оксида железа (III). В определенных условиях может формироваться и магнетит Fe_3O_4.

Выводы

Впервые исследовано электрохимическое поведение железного электрода в паре с титановым электродом при поляризации переменным током промышленной частоты в водных растворах хлорида натрия.

Установлено, что при поляризации пары электродов «железо-титан» в интервале плотностей тока на железном электроде 200-1200 А/м^2 и на титановом – в пределах 20-100 кА/м^2, происходит интенсивное окисление железа в анодном полупериоде переменного тока с образованием гидроксида и оксида железа (II). Выход по току растворения железа достигает 70%.

Проведен электролиз в двух электролизерах, соединенных между собой параллельно с погружением в каждый электролизер пары электродов «железо-титан». Показано, что в данном случае растворение железа происходит одновременно в двух полупериодах переменного тока. Впервые предлагается использование одновременно двух полупериодов переменного тока для электрохимического растворения железных электродов с последующим формированием гидроксида и оксида железа (II), что позволяет повысить производительность процесса электрохимического синтеза этих соединений более, чем в 1,5 раза. Установлено, что кажущийся выход по току растворения железа достигает 160 %.

Полученные после электролиза соединения были идентифицированы рентгенофазовым, элементным анализами, а также получены микрофотографии на электронном микроскопе. Показано, что при температурах 20-50^{0}С формируется гидроксид железа (II), а при температурах 60^{0}С и выше образуются оксиды железа.

Конфликт интересов. Конфликт интересов отсутствует.

Благодарность. *Выражаем благодарность руководителю лаборатории физических методов исследования ИТКЭ имени Д.В. Сокольского Бродскому А.Р. и его сотрудникам за оказанную помощь.*

Статья написана согласно календарного плана проекта, финансирумого МОН РК: ИРН AP 08856929. «Разработка электрохимических способов получения неорганических пигментов для лакокрасочной промышленности на основе вторичного металлургического сырья»

Ссылка на данную статью: Баешова А.К., Баешов А., Кадирбаева А.С., Жұмабай Ф.М. Растворение железа в растворе хлорида натрия при поляризации переменным током // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* -2021. №3 (318), стр. 51-62. https://doi.org/10.31643/2021/6445.28

Cite this article as: Bayeshova A., Bayeshov A., Kadirbayeva A., Zhumabay F. Rastvoreniye zheleza v rastvore khlorida natriya pri polyarizatsii peremennym tokom [Dissolution of iron in sodium chloride solution during alternating current polarization]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021. Volume 3, Issue 318, pp. 51-62. (In Rus7). https://doi.org/10.31643/2021/6445.28

Темірдің натрий хлориді ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезінде еруі

[1] Баешова А.К., [2] Баешов А., [1] Кадирбаева А.С., [1] Жұмабай Ф.М.

[1]КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Физика-химиялық анализ және зерттеу орталығы, Алматы, Қазақстан
[2] «Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, , Алматы, Қазақстан

Мақала келді: *16 маусым 2021*
Сараптамадан өтті: 22 шілде *2021*
Қабылданды: 04 *тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ
Темір қосылыстары өнеркәсіптің және техниканың көптеген салаларында, тіпті медицинада да кеңінен қолданылады. Қазіргі кезде темір қосылыстарын алу әдістері көп сатылы және күрделі болып келеді. Бұл жұмыстың мақсаты темір (II) гидроксидін және оксидін металл қалдықтарынан айнымалы токтың бір және екі жартылай периодтарын қолдана отырып алу болып табылады. Алғаш рет өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы жүргізілетін электролиз әдісімен натрий хлоридінің сулы ерітінділерінде темір электродының электрохимиялық қасиеті зерттелді. Поляризация темірді титанмен жұптастыру арқылы жүргізілді, бұл кезде темір электродындағы ток тығыздығы 200-1200 А/м^2 интервалында, ал титанда – 20-100 кА/м^2 аралығында болды. Айнымалы токтың анодтық жартылай периодында темір екі валентті иондарын түзе тотығатыны анықталды. Бұл кезде титан электроды катодтық жартылай периодта болады, оның бетінде сутек бөлінеді, катодтық кеңістікте гидроксил-иондар түзіледі. Ерітіндіде гидроксил-иондар темір (II) иондарымен гидроксид түзе әрекеттеседі. Температура 60^{0}С-тан жоғары болғанда темір (II) гидроксиді дегидратацияға ұшырайды, темір оксиді түзіледі. Бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизердің әрқайсысына «титан-темір» жұбын орналастырып, электролиз жүргізілді. Бұл жағдайда темірдің еруі бір уақытта айнымалы токтың екі жартылай периодында жүреді – бұл тәсіл алғаш рет ұсынылып отыр. Процестің тиімділігі 1,5 еседен аса артатыны көрсетілді.
Түйін сөздер: темір, титан, электрод, айнымалы ток, екі жартылай период, темір гидроксиді, оксид.

Авторлар туралы ақпарат:

Баешова Ажар Коспановна — *Техника ғылымдарының докторы, профессор, КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының профессоры, Алматы, Қазақстан. Email: Azhar.Baeshova@kaznu.kz, azhar_b@bk.ru, orcid id: https://orcid.org/*0000-0002-9076-8130

Баешов Абдуали — *Химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, "Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, электрохимиялық технология лабораториясының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан. Email: bayeshov@mail.ru; orcid id: https://orcid.org/0000-0003-0745-039X*

Кадирбаева Алтынай Сарсеновна — *PhD, аға ғылыми қызметкер, КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Физика-химиялық анализ және зерттеу орталығы, Алматы, Қазақстан. E-mail: altinay_aidyn2789@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0702-1114*

Жұмабай Фатима Мұхамбетжанқызы — *PhD докторант, КЕАҚ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Алматы, Қазақстан. E-mail: zhumabay_fati@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-8914-937*

Литература

[1] Diaz D.D., Miranda P.O., Padron J.I., Martin V.S. Recent Uses of Iron (III) Chloride in Organic Synthesis // Current Organic Chemistry. – 2006. – V. 10. – N 4. – P. 457–476(20). https://doi.org/10.2174/138527206776055330

[2] Mitali M., Seetaram M., Nilima P.M., Bighnanshu K. J., Pravati P., Sabita N.D. Recent Advances in Iron (III) chloride Catalyzed Synthesis of Heterocycles // Citation DataTetrahedron Letters. – 2019. - V. 60. – P. 1509-1525. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.07.016

[3] Кононова С.В., Кузин В.Б., Ловцова Л.В., Зуева И.А., Ганенков А.А. Фармакологические и клинико-экономические аспекты применения лекарственных препаратов железа (обзор) // Медицинский альманах. – 2010 г. – № 3 (12). – С.197-201.
[4] Piao X., Guang M.Z., Dan L.H., Chong L.F., Shuang H., Mei H.Zh., Cui L., Zhen W., Chao H., Geng X.X., Zhi F.L. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. // Science of the Total Environment. – 2012. – V.424. – P.1–10. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023
[5] Yu. N., Vodyanitskii D. The Role of Iron in the Fixation of Heavy Metals and Metalloids in Soils: A Review // Eurasian soil science. – 2010. – V. 43. N. 5. – P.510-532. DOI: 10.1134/S1064229310050054
[6] Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир, 1972. — Т. 2. — 871 с.
[7] Реми Г. Курс неорганической химии. Перевод с немецкого XI издания. Под редакцией академика А.В.Новоселовой. – М.: Мир, 1974. – 751 с.
[8] Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот, часть I, издание 3, переработанное и дополненное при участии Л.З.Арсеньевой, Ю.Я. Каганович, Г.С.Клебанова и др. / Изд-во «Химия». Ленинградское отделение, 1970. – 792 с.
[9] Василенко И.А., Мельников Б.И., Полянчиков О.И. Исследование условий образования гидроксида железа (III) в буферных растворах сульфата железа (II) // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 2. – С.93-98.
[10] Muslim A., Abid D., Kadhim A. Novel comparison of iron oxide nanoparticle preparation by mixing iron chloride with henna leaf extract with and without applied pulsed laser ablation for methylene blue degradation // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – V. 8. – N 5. –P. 104. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104138
[11] Bayeshova A. K., Bayeshov A., Zhumabay F. M., Shakenova M. Sh. Iron sulphates production being polarized by the direct and alternating currents // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources). 2019. 4 (311). P.: 57–63. https://doi.org/10.31643/2019/6445.38
[12] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия. – 2011. – № 2, – С. 3-23.
[13] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. – Lambert Academic Publising, 2012. – 72 с.

Reference

[1] Diaz D.D., Miranda P.O., Padron J.I., Martin V.S. Recent Uses of Iron (III) Chloride in Organic Synthesis // Current Organic Chemistry. – 2006. – V. 10. – N 4. – P. 457–476(20). https://doi.org/10.2174/138527206776055330
[2] Mitali M., Seetaram M., Nilima P.M., Bighnanshu K. J., Pravati P., Sabita N.D. Recent Advances in Iron (III) chloride Catalyzed Synthesis of Heterocycles // Citation DataTetrahedron Letters. – 2019. - V. 60. – P. 1509-1525. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.07.016
[3] Kononova S.V., Kuzin V.B., Lovtsova L.V., Zuyeva I.A,. Ganenkov A.A. Farmakologicheskiye i kliniko-ekonomicheskiye aspekty primeneniya lekarstvennykh preparatov zheleza (Pharmacological and clinical and economic aspects of the use of iron drugs). Meditsinskiy almanakh = Medical Almanac. 2010. 3, 197-201 (in Russ.).
[4] Piao X., Guang M.Z., Dan L.H., Chong L.F., Shuang H., Mei H.Zh., Cui L., Zhen W., Chao H., Geng X.X., Zhi F.L. (2012). A review of "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment". *Science of the Total Environment,* 424, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023 (In Eng.).
[5] Yu. N., Vodyanitskii D. (2010). A Review of "The Role of Iron in the Fixation of Heavy Metals and Metalloids in Soils": *Eurasian soil science*, 5, 510-532. DOI: 10.1134/S1064229310050054 (In Eng.).
[6] Ripan R., Chetyanu I. Neorganicheskaya khimiya. Khimiya metallov. Moscow: Mir. 1972, 871. (in Russ.).
[7] Remi G. Kurs neorganicheskoy khimii. Perevod s nemetskogo XI izdaniya. Pod redaktsiyey akademika A.V. Novoselovoy. – Moscow: Mir. 1974, 751. (in Russ.).
[8] Pozin M.E. Tekhnologiya mineralnykh soley (udobreniy. pestitsidov. promyshlennykh soley. okislov i kislot. chast I. izdaniye 3. pererabotannoye i dopolnennoye pri uchastii L.Z.Arsenyevoy. Yu.Ya. Kaganovich. G.S.Klebanova i dr. Khimiya. 19966 304. (in Russ.).
[9] Vasilenko I.A.. Melnikov B.I.. Polyanchikov O.I. *Issledovaniye usloviy obrazovaniya gidroksida zheleza (III) v bufernykh rastvorakh sulfata zheleza (II)* (Investigation of the conditions for the formation of iron (III) hydroxide in buffer solutions of iron (II) sulfate) *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii = Questions of chemistry and chemical technology.* 2010. 2, 93-98. (in Russ.).
[10] Muslim A., Abid D., Kadhim A. (2020). A Review of "Novel comparison of iron oxide nanoparticle preparation by mixing iron chloride with henna leaf extract with and without applied pulsed laser ablation for methylene blue degradation". *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8 (5), 104. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104138 (In Eng.).
[11] Bayeshova A. K., Bayeshov A., Zhumabay F. M., Shakenova M. Sh. Iron sulphates production being polarized by the direct and alternating currents // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources). 2019. 4 (311). P.: 57–63. https://doi.org/10.31643/2019/6445.38 (In Eng.).
[12] Bayeshov A. B. *Elektrokhimicheskiye protsessy pri polyarizatsii nestatsionarnymi tokami (*Electrochemical processes under polarization by nonstationary currents) *Natsionalnyy doklad po nauke «O sostoyanii i tendentsiyakh razvitiya mirovoy i otechestvennoy nauki». Izvestiya = National Report on science "On the state and trends in the development of world and domestic science". News.* 2011. 2, 3-23. (in Russ.).
[13] Bayeshov A., Bayeshova A.K. *Elektrokhimicheskiye sposoby polucheniya neorganicheskikh veshchestv* (Electrochemical methods for the production of inorganic substances). Lambert Academic Publising. 2012, 72. (in Russ.).

Crossref
UDC 66.017+ 66.018
DOI: 10.31643/2021/6445.29

creative commons

IRSTI 55.09.43

Investigation of the properties of composite materials based on epoxy resins with microsilica additives

Serekpayeva M.A., * Kokayeva G.A., Niyazbekova R.K., Kardybai S.

S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan

** Corresponding author email: GAKokaeva@mail.ru*

Received: *29 June 2021*
Peer reviewed: *16 July 2021*
Accepted: *06 August 2021*

ABSTRACT

The outcomes of studying epoxy-based composite materials supplemented with microsilica are provided in the article. Microsilica was used as a filler. The samples were produced on the epoxy ED-20 basis supplemented with 2, 5 and 10 mas. % of microsilica. The structure and size of finely dispersed filler particles were defined. The obtained composites were tested for resistance to the effect of variable temperatures, corrosive, and abrasion. The study outcomes proved that samples supplemented with 2% of microsilica are more resistant to acid and alkali as well as to petrol than those ones supplemented with 25% of microsilica. Besides the amount of the filler from 2 to 10% doesn't sufficiently affect the resistance to variable temperatures. When microsilica is added to epoxy resin, it causes scuff resistance increase. The conducted testing proved that the developed composite materials are resistant to the effect of variable temperatures, corrosive, and abrasion. This enables to use these materials as coatings and anti-corrosion protection during machine maintenance.

Keywords: epoxy resin, microsilica, filled composite material, chemical resistance, composite material, corrosive, abrasion, coating.

Information about authors:

Serekpayeva Mira Amangeldinovna	*Doctoral student of the Department of Standardization, Metrology and Certification, S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan. E-mail: mika82.02@mail.ru*
Kokayeva Gulnara Aitikenovna	*Candidate of Technical sciences, Associate professor of the Department of Technological machines and equipment, S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan. E-mail: GAKokaeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9571-5081*
Niyazbekova Rimma Kalmanbayevna	*Doctor of Technical sciences, Associate professor of the Department of Standardization, Metrology and Certification, S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan. E-mail: rimma.n60@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-8688-1408*
Kardybai Sauatbek	*Assistant of the Department of Technological machines and equipment, S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan. E-mail: sautbek_kz@mail.ru*

Introduction

Technology for applying hardening coating including composite ones plays an important role for upgrading farming machinery, as they contribute to durability of individual elements, parts, and entire machines during their maintenance. Polymer composite materials are used during machines maintenance for restoring the size of worn-out parts, for filling cracks and holes, for reinforcing threaded joints and stationary fits, for anti-corrosion protection, for bonding parts and materials, and also for parts production.

Increasing demands to the quality and rate of equipment repair operations require a wide range of highly-efficient systems capable to restore metal surfaces and different structures damaged from wear, abrasion, blows and corrosion. In this connection, production of composite materials based on epoxy oligomers that are highly adhesive to many materials is relevant and demanded in practice in different spheres.

Polymer matrix for composite material is chosen taking into account the conditions of maintenance. Composite properties depend on the matrix of polymer material. These properties are resistance to corrosive, thermal resistance,

strength, moisture resistance, as well as the method of item production.

Epoxy binders take an important place in the world industry due to their production output and consumption level. They are widely used in different fields of application [1-6]. At the same time, they have some negative properties: high fragility, fire risk, low resistance to climatic factors [4-9].

One of the basic directions for development of epoxy composites with improved operational properties is to introduce different fillers into their compositions (basalt, talcum, chromite, metallic oxides, technogenic wastes from industrial enterprises). The fillers enable to decrease cost price of finished products considerably due to decreasing the cost of expensive binders and to impart different functional properties [2-9, 10].

Technogenic wastes from industrial enterprises are often used as dispersed fillers of epoxy resins. The authors of works [11-13] suggest to use fly ash which is a by-product of coal combustion at thermal power plants, as a filler for epoxy composites. The filler content ranged from 10% to 50%. The conducted researches proved that when fly ash is added into epoxy composite, tension strength increased as the amount of the filler was increased to the critical point (30%), and then decreased considerably.

Composite materials supplemented with microsilica have improved strength characteristics in comparison with polymer composites without the filler [14]. Eastomers introduction into epoxy resin increases their strength characteristics [15-16]. Literature analysis proved that due to fillers addition [17] into epoxy resin it is possible to improve some of its parameters.

The goal of the research is to study the impact of dispersed microsilica addition on chemical resistance of ED-20 epoxy-based polymer composite material, as well as on abrasion capacity and resistance to variable temperatures of ED-20 epoxy-based composite materials.

Experimental procedure

Epoxy-diane resin ED-20 (GOST 10587-84) was used as a binder for the produced compositions, as this resin is characterized by stability of dielectric and physical and chemical properties. Along with high thermal resistance, ED-20 is very fragile that can be improved by introducing special modifiers and solidifiers into composition. Polyethylenepolyamine (TU 2413-010-75678843-2012) produced by research and production company “Astat” (Dzerzhinsk, Russia) was used as a solidifier. It is intended for solidifying epoxy resins at room and low temperatures under humid conditions. Solidifier appearance is as follows: a liquid, color is from light-yellow to dark-brown, without mechanical impurities.

To fill polymer compositions, microsilica was used («Tau-Ken Temir» Silicon Plant, Karaganda). Microsilica is formed in the process of silicon alloys (ferrosilicium) smelting. After oxidation and condensation some silicon monoxide form extremely small product in the shape of round particles with high content of amorphous silica [14].

Microsilica in the amounts 2, 5, 10 mas. % was added into epoxy resin and thoroughly blended for 5-10 minutes until uniform mass. Then the solidifier was added (*resin: solidifier* ratio is *1:10*) and blended for 2 minutes. The resulted mass was applied by several thin layers on substrate in order to avoid bubbles in the samples. The check sample was made without adding the filler. It was solidified at room temperature for 24 hours. All the tests were carried out on samples of steel substrate 70×150 mm in size. Coating thickness was defined in compliance with ST RK GOST R 51694-2007. (Coating materials. Definition of coating thickness). Inaccuracy is ± 2 µm. Table 1 provides coating samples thickness data.

Table 1 - Coatings thickness

№	Sample name	Thickness, µm
1	ED-20	16
2	ED-20 + 2% of microsilica	18
3	ED-20 + 5% of microsilica	17
4	ED-20 + 10% of microsilica	18

Chemical and elemental composition was defined on an x-ray fluorescent spectrometer produced by PANalytical, model Axios Max (Rh 2.4kW). Filler surface morphology was studied with scanning election microscope TM 3030 (Hitachi). Filler particles size was defined with laser particle size analyzer Mastersizer 3000 with attachment Hydro MV (120 ml), water was used as dispersive medium.

X-ray diffraction was measured with the X-ray diffractometer SmartLab produced by Rigaku Corporation. X-radiation source is x-ray tube Cu Kα-radiation (1.54059). Current and voltage of the tube are set at 50 mA and 40 kW respectively. One-dimensional detector (D/teX Ultra, Rigaku) with

filter Kβ. Step-and-shoot technology was used for measurements under conditions that measurement angles range is 2θ = 5-90°, pace (Δ2θ) = 0,1° scanning rate - 2°/min. Phases are identified by comparing the obtained data with reference database, the most complete one is maintained by ICDD.

Samples resistance to corrosive impact was defined in compliance with GOST 9.403-80 method A. Decorative and protective properties [18] of coatings are defined after the tests in acid solutions (25% H_2SO_4), alkalies (25% NAOH) and petrol. Samples resistance to corrosive impact was defined in compliance with GOST 20811-75 method A. Samples resistance to variable temperatures impact was defined in compliance with GOST 27037-86 in a climatic chamber BINDER of MK series for testing with heating and cooling in the range from -40°C to +60°C for 60 minutes.

Discussion of the results

The researches enabled to find out that microsilica mainly consists of Si, K, Ca, Fe oxides, and contains a small amount of impurities such as Mg, Mn oxides (Table 2).

Table 2 - Chemical composition of microsilica

Element	Concentration	Unit
Mg	345.4	ppm
Si	39.677	%
K	0.294	%
Ca	0.857	%
Mn	204.8	ppm
Fe	0.126	%

*1ppm = 0.0001%

Fraction composition of microsilica is characterized by biomodal distribution and represented by particles from 0.1 to 100 µm with average particles size 2-6 µm and 7-14 µm (Figure 1), which is also proved by SEM data (Figure 2).

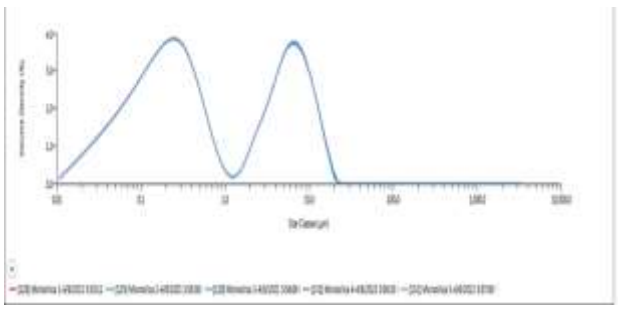


Figure 1 - Distribution of microsilica particles size

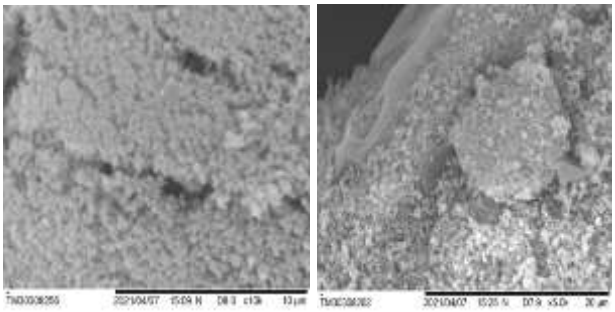


Figure 2 - SEM images of microsilica

It can be seen from Figure 2 that microsilica particles have smooth surface and spherical shape. The powder practically consists of loose agglomerates of silicon with very low bulk density.

Laser particle size analyzer data shows that 9 µm microsilica particles volume ratio is 90% (Figure 3).

	Record Number	Sample Name	Dx (10) (µm)	Dx (50) (µm)	Dx (90) (µm)	Laser Obscuration (%)
	128	Microsilica 1	0.0515	0.365	8.81	1.01
	129	Microsilica 2	0.0520	0.368	8.84	1.00
	130	Microsilica 3	0.0521	0.367	8.71	1.00
	131	Microsilica 4	0.0520	0.367	8.80	1.00
	132	Microsilica 5	0.0520	0.367	8.80	1.00
Mean			**0.0519**	**0.367**	**8.79**	**1.00**
1xStd Dev			**0.000247**	**0.000756**	**0.0481**	**0.01**
1xRSD (%)			**0.476**	**0.206**	**0.547**	**0.42**

Figure 3 - Distribution of microsilica particles size

According to XRF data, microsilica is represented by two structures: Fe_2O_3 - 88% and SiO_2 - 12% (Figure 4). XRF of particles showed that they have orthorhombic lattice structure.

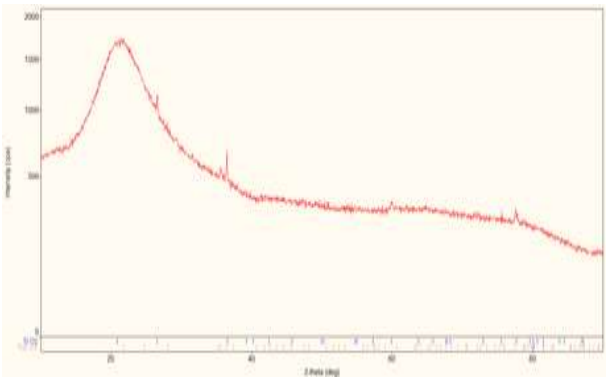


Figure 4 - X-ray diffraction pattern of microsilica (XRD)

One of possible application areas of the developed compositions is automobile industry where materials are affected by different aggressive factors: high temperatures, moisture,

coldness, freeze-thaw temperatures, chemical agents (acid, alkaline solutions in the compound of cleaning means etc.).

So it was critical to study resistance of the developed materials to the impact of variable temperatures, corrosive and abrasion. To study chemical resistance, samples were dipped into 25% solutions of H_2SO_4, NaOH and petrol at temperature (20±2) °C for 24 hours. The following characteristics were defined as resistance criteria for the tested epoxy coatings: the change of bond strength of coating to metal, appearance and kind of samples damage. Testing of resistance to corrosive showed that the samples supplemented with 2% of microsilica are more resistant to acids and alkalies impact in comparison with the check sample (Figure 5).

a) b)

Figure 5 - Epoxy resin samples supplemented with microsilica after holding in 25 % solutions for 24 hours:
a) NAOH (left-to-right 0, 2, 5, 10%),
b) H_2SO_4 (left-to-right 0, 2, 5, 10%)

After holding the samples in petrol for 24 hours there were no visible changes in them. When they were examined, surface staining and splotches were recorded. (Figure 6).

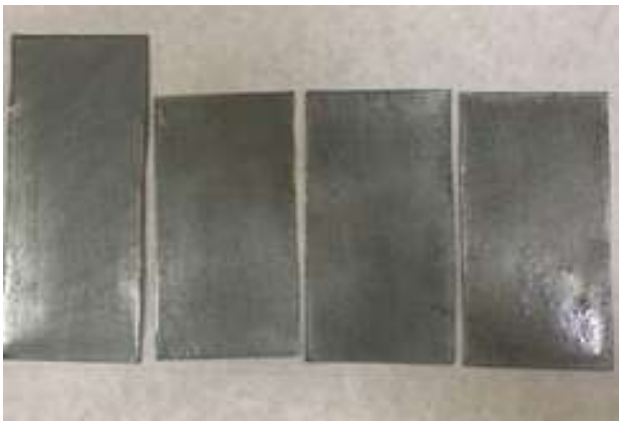


Figure 6 - Epoxy resin samples supplemented with microsilica after holding in petrol for 24 hours (left-to-right 0, 2, 5, 10%)

Table 3 provides the results of epoxy resin chemical resistance indexes. Epoxy resin has different mass content of filler. Coating thickness reduction wasn't found out after corrosive impact.

Table 4 provides the results of coating resistance to abrasion indexes and indexes of resistance to epoxy resin variable temperatures impact. Epoxy resin has different mass content of filler.

Table 3 - Indexes of chemical resistance of epoxy resin with different mass content of filler

№	**Epoxy resin name**	Chemical resistance		
		Resistance to static effect at t = (20±2)°C for 24 hours in 25% solution H_2SO_4	*Resistance to static effect at t = (20±2)°C for 24 hours in 25% solution NAOH*	*Resistance to static effect at t = (20±2)°C for 24 hours in petrol*
1	ED-20	Surface dimmed, splotches are observed	Valid flaking is observed on edges no more than 10 mm, surface dimmed	Splotches are hardly observed, surface dimmed
2	ED-20 + 2% of microsilica	Splotches are observed, surface dimmed	Splotches are hardly observed, surface dimmed, valid flaking is observed on edges no more than 10 mm	Surface dimmed, splotches are observed
3	ED-20 + 5% of microsilica	Splotches are hardly observed, surface dimmed	The sample surface became dull, the defect of porosity and coating flaking has been found out	Splotches are observed, surface dimmed
4	ED-20 + 10% of microsilica	Splotches are observed, surface dimmed	Surface dimmed and became dull, coating flaking is observed	Splotches are observed, surface dimmed

Table 4 – Indexes of coating resistance to abrasion and resistance to variable temperatures impact of epoxy resin with different mass content of filler

№	**Epoxy resin name**	Coating resistance to abrasion	Resistance to variable temperatures impact
1	ED-20	0.056	Brightness and colour variations, flaking from the surface at temperature from (40±2)℃ below zero up to (60±2)℃ above zero (for 60) minutes haven't been found out
2	ED-20 + 2% of microsilica	0.044	Brightness and colour variations, flaking from the surface at temperature from (40±2)℃ below zero up to (60±2)℃ above zero (for 60 minutes) haven't been found out
3	ED-20 + 5% of microsilica	0.052	Brightness and colour variations, flaking from the surface at temperature from (40±2)℃ below zero up to (60±2)℃ above zero (for 60 minutes) haven't been found out
4	ED-20 + 10% of microsilica	0.036	Brightness and colour variations, flaking from the surface at temperature from (40±2)℃ below zero up to (60±2)℃ above zero (for 60 minutes) haven't been found out

The results provided in Table 4 indicate that appearance changes of epoxy resin samples with different mass content of fillers were not found out during their examining after variable temperatures impact: coating on the substrate is even, there is no flaking from the substrate, no visible defects and cracks. The test on coating resistance to abrasion showed that the samples supplemented with 2% of microsilica are mostly resistant to abrasion.

Conclusions

As it can been seen from the obtained data, after corrosive impact the samples supplemented with 2% of microsilica got the best indicators of preserving appearance and change of bond strength of coating to metal. Besides the amount of the filler from 2 to 10 mass % is insufficiently reflected in the resistance to variable temperatures impact. When tests were completed, appearance changes weren't observed during epoxy resin samples examination after variable temperatures impact: homogeneous mass, coating on the substrate is even, there is no flaking from the substrate, no visible defects and cracks. When microsilica is added into epoxy resin, it causes the improvement of resistance to abrasion.

Thus, microsilica usage as a filler enables to produce epoxy materials with good chemical resistance, with high resistance to abrasion and variable temperatures impact.

Conflicts of interest. On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Acknowledgement. *This study was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant №AP09058166).*

Cite this article as: Serekpaeva M.A., Kokaeva G.A., Niyazbekova R.K., Kardybaj S. Investigation of the properties of composite materials based on epoxy resins with microsilica additives. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021, Volume 3, Issue 318, pp. 63-70.
https://doi.org/10.31643/2021/6445.29

Микрокремнезем қоспалары бар эпоксидті шайырлар негізіндегі композициялық материалдардың қасиеттерін зерттеу

Серекпаева М.А., Кокаева Г.А., Ниязбекова Р.К., Кардыбай С.

С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Университеті, Нур-Султан қ, Қазақстан

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада эпоксидті шайыр негізіндегі композициялық материалдарды зерттеу нәтижелері келтірілген. Толтырғыш ретінде микрокремнезем қолданылды. Үлгілер ЭД-20 эпоксидті шайыр

Мақала келді: *29 маусым 2021*
Сараптамадан өтті: 16 шілде *2021*
Қабылданды: 06 *тамыз 2021*

құрамына 2, 5, 10 мас. % микрокремнезем қосу арқылы жасалды. Ұсақ дисперсті толтырғыш бөлшектерінің құрылымы мен өлшемдері анықталды. Алынған композициялар ауыспалы температураға, агрессивті ортаға және үйкеліске төзімділікке тексерілді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, 2% микрокремнезем қоспалары бар үлгілер 25% қышқыл мен сілтінің әсеріне, сондай-ақ бензиннің әсеріне төзімді. Бұл жағдайда толтырғыштың мөлшері 2-ден 10 мас. % болғанда айнымалы температураның әсеріне, төзімділікке айтарлықтай әсер етпейді. Эпоксидті шайырға кремнеземді енгізу үйкеліс төзімділігін арттырады. Өткізілген сынақтар әзірленген композициялық материалдардың ауыспалы температураға, агрессивті ортаға, үйкеліс әсеріне төзімділігін көрсетті, бұл оларды машиналарды жөндеу кезінде жабын және коррозияға қарсы қорғаныс ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: Эпоксидті шайыр, микрокремнезем, толтырылған композициялық материал, химиялық төзімділік, композициялық материал, агрессивті орта, үйкеліс, жабын.

Авторлар туралы ақпарат:

Серекпаева Мира Амангельдиновна — *«Стандарттау, метрология және сертификаттау» кафедрасының докторанты, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Нұр - Сұлтан, Қазақстан. E-mail: mika82.02@mail.ru.*

Кокаева Гульнара Айтикеновна — *Техника ғылымдарының кандидаты, «Технологиялық машиналар және жабдықтар» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Нұр - Сұлтан, Қазақстан. E-mail: GAKokaeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9571-5081*

Ниязбекова Римма Калманбаевна — *Техника ғылымдарының докторы, «Стандарттау, метрология және сертификаттау» кафедрасының доценті, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Нұр - Сұлтан, Қазақстан. E-mail: rimma.n60@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-8688-1408*

Кардыбай Сауатбек — *«Технологиялық машиналар және жабдықтар» кафедрасының ассистенті, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Нұр - Сұлтан, Қазақстан. E-mail: sautbek_kz@mail.ru*

Исследование свойств композиционных материалов на основе эпоксидных смол с добавкой микрокремнезема

Серекпаева М.А., Кокаева Г.А., Ниязбекова Р.К., Кардыбай С.

Казахский Агротехнический Университет имени С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан

Поступила: *29 июня 2021*
Рецензирование: *16 июля 2021*
Принята в печать: *06 августа 2021*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. В качестве наполнителя использовали микрокремнезем. Образцы были изготовлены их эпоксидной смолы ЭД-20 с добавлением 2, 5 и 10 мас. % микрокремнезема. Определены структура и размеры частиц мелкодисперсного наполнителя. Полученные композиции исследовали на устойчивость к воздействию переменных температур, агрессивных сред и прочности к истиранию. Результаты исследований показали, что образцы с добавками 2% микрокремнезема более стойки к воздействию 25%-ных кислоты и щелочи, а также к действию бензина. При этом количество наполнителя от 2 до 10% мас. несущественно отражается на устойчивости к воздействию переменных температур. Введение микрокремнезема в эпоксидную смолу приводит к росту стойкости к истиранию. Проведенные испытания показали устойчивость разработанных композиционных материалов к воздействию переменных температур, агрессивных сред, стойкости к истиранию, что дает возможность использовать их в качестве покрытий и антикоррозионной защиты при ремонте машин.

Ключевые слова: эпоксидная смола, микрокремнезем, наполненный композиционный материал, химическая устойчивость, композиционный материал, агрессивная среда, истирание, покрытие.

Информация об авторах:

Серекпаева Мира Амангельдиновна — *– докторант кафедры «Стандартизация, метрология и сертификация», Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан. E-mail: mika82.02@mail.ru*

Кокаева Гульнара Айтикеновна — *– кандидат технических наук, ассоциированный профессор кафедры «Технологические машины и оборудование», Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан. E-mail: GAKokaeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9571-5081*

Ниязбекова Римма Калманбаевна — *– доктор технических наук, доцент кафедры «Стандартизация, метрология и сертификация», Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина, Нур- Султан, Казахстан. E-mail:*

	rimma.n60@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-8688-1408
Кардыбай Сауатбек	*– ассистент кафедры «Технологические машины и оборудование», Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан. E-mail: sautbek_kz@mail.ru*

Литература

[1] Starokadomskii D.L. (2017). Epoxy composites with 10 and 50 wt% micronanoiron: Strength, microstructure, and chemical and thermal resistance. Russ. J. Appl. Chem. 90, 1337-1345. https://doi.org/10.1134/S1070427217080249

[2] Amirbeygi H., Khosravi H., Tohidlou E. (2019). Reinforcing effects of aminosilane-functionalized graphene on the tribological and mechanical behaviors of epoxy nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 136, 47410. https://doi.org/10.1002/app.47410

[3] Moaseri E., Bazubandi B., Baniadam M., Maghrebi M. (2019). Enhancement in mechanical properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites: Crosslinking of the reinforcement with the matrix via diamines. Polym. Eng. Sci. 59, 1905-1910. https://doi.org/10.1002/pen.25191

[4] Radoman T.S., Dzunuzovic J.V., Jeremic K.B., Grgur B.N., Milicevic D.S., Popovic I.G., Dzunuzovic E.S. (2014). Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO_2 nanoparticles surface modified with gallic acid esters. *Mater. Des. 62*, 158-167. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.015

[5] Старокадомский Д. Л., Ткаченко А. А., Гаращенко И. И. (2017). Эпоксиполимерные композиции с 10–75 мас.% гипса: влияние наполнителя на прочность, термо-, химстойкость и оценка перспектив применения // Химическая промышленность Украины. № 6, 17-24.

[6] Hu J.H., Shan J.Y., Wen D.H., Liu X.X., Zhao J.Q., Tong Z. (2014). Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins. Polym. Degrad. Stab. 109, 218-225. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.026

[7] Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N., Panova L.G. (2015). Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties. Russ. J. Appl. Chem. 88, 129-137. https://doi.org/10.1134/S107042721501019X

[8] Mostovoy A.S., Kadykova Y.A., Bekeshev A.Z., Tastanova L.K. (2018). Epoxy composites modified with microfibers of potassium polytitanates. J. Appl. Polym. Sci. 135, 46651. https://doi.org/10.1002/app.46651

[9] Mostovoy A.S., Nurtazina A.S., Kadykova Y.A., Bekeshev A.Z. (2019). Highly Efficient Plasticizers-Antipirenes for Epoxy Polymers. Inorg. Mater. Appl. Res. 10, 1135-1139. https://doi.org/10.1134/S2075113319050228

[10] Mostovoy A.S., Nurtazina A.S., Burmistrov I.N., Kadykova Y.A. (2018). Effect of Finely Dispersed Chromite on the Physicochemical and Mechanical Properties of Modified Epoxy Composites. Russ. J. Appl. Chem. 91, 1758-1766. https://doi.org/10.1134/S1070427218110046

[11] Feng L., Zhao H., He X., Zhao Y., Gou L., Wang Y. (2019). Synthesis and self-healing behavior of thermoreversible epoxy resins modified with nitrile butadiene rubber. *Polym. Eng. Sci. 59*, 1603–1610. https://doi.org/10.1002/pen.25158

[12] Kulkarni S.M., Kishore. (2003). Effect of filler–fiber interactions on compressive strength of fly ash and short-fiber epoxy composites. J. Appl. Polym. Sci. 87, 836-841. https://doi.org/10.1002/app.11501

[13] Singla M., & Chawla V. (2010). Mechanical properties of epoxy resin – fly ash composite. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 9(3), 199-210. doi:10.4236/jmmce.2010.93017

[14] Корнеев А.Д., Проскурякова А.О. (2011). Композиционный материал на основе пенополиуретана с использованием микрокремнезема // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного. Сер.: Строительство и архитектура. Вып. 24(43), 72-76.

[15] Мейірбеков М.Н., Исмаилов М.Б. (2020). Влияние каучука на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор) // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 11-21. https://doi.org/10.31643/2020/6445.02

[16] Mustafa L.M., Yermakhanova A.M., Ismailov M.B. (2019). The effect of carbon fabrics modification on the strength of carbon fiber reinforced plastic. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, №2, 68-75. https://doi.org/10.31643/2019/6445.18

[17] Ермаханова А.М., Исмаилов М.Б. (2018). Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu,* №4, 105-114. https://doi.org/10.31643/2018/6445.36

[18] ГОСТ 9.403 - 80 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

Reference

[1] Starokadomskii D.L. (2017). Epoxy composites with 10 and 50 wt% micronanoiron: Strength, microstructure, and chemical and thermal resistance. Russ. J. Appl. Chem. 90, 1337-1345. https://doi.org/10.1134/S1070427217080249 (in Eng.).

[2] Amirbeygi H., Khosravi H., Tohidlou E. (2019). Reinforcing effects of aminosilane-functionalized graphene on the tribological and mechanical behaviors of epoxy nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 136, 47410. https://doi.org/10.1002/app.47410 (in Eng.).

[3] Moaseri, E., Bazubandi B., Baniadam M., Maghrebi M. (2019). Enhancement in mechanical properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites: Crosslinking of the reinforcement with the matrix via diamines. Polym. Eng. Sci. 59, 1905-1910. https://doi.org/10.1002/pen.25191 (in Eng.)

[4] Radoman, T.S., Dzunuzovic, J.V., Jeremic, K.B., Grgur, B.N., Milicevic, D.S., Popovic, I.G., Dzunuzovic, E.S. (2014). Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO_2 nanoparticles surface modified with gallic acid esters. Mater. Des. 62, 158-167. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.015 (in Eng.).

[5] Starokadomsky D.L., Tkachenko A.A., Garashchenko I.I. Epoksipolimernye kompozicii s 10–75 mas. % gipsa: vliyanie napolnitelya na prochnost', termo-, himstojkost' i ocenka perspektiv primeneniya [Epoxy polymer compositions with 10-75 mas.% of gypsum: influence of the filler on strength, thermal and chemical resistance and assessment of application perspectives]. Himicheskaya promyshlennost' Ukrainy/Chemical industry of Ukraine/Украинаның химия өнеркәсібі. 2017, 6, 17-24. (in Russ).

[6] Hu, J.H., Shan, J.Y., Wen D.H., Liu X.X., Zhao J.Q., Tong Z. (2014). Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins. Polym. Degrad. Stab. 109, 218-225. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.026 (in Eng.).

[7] Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N., Panova L.G. (2015). Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties. Russ. J. Appl. Chem. 88, 129-137. https://doi.org/10.1134/S107042721501019X (in Eng.).

[8] Mostovoy A.S., Kadykova Y.A., Bekeshev A.Z., Tastanova L.K. (2018) Epoxy composites modified with microfibers of potassium polytitanates. J. Appl. Polym. Sci. 135, 46651. https://doi.org/10.1002/app.46651 (in Eng.).

[9] Mostovoy A.S., Nurtazina A.S., Kadykova Y.A., Bekeshev A.Z. (2019). Highly Efficient Plasticizers-Antipirenes for Epoxy Polymers. Inorg. Mater. Appl. Res. 10, 1135-1139. https://doi.org/10.1134/S2075113319050228 (in Eng.).

[10] Mostovoy A.S., Nurtazina A.S., Burmistrov I.N., Kadykova Y.A. (2018). Effect of Finely Dispersed Chromite on the Physicochemical and Mechanical Properties of Modified Epoxy Composites. Russ. J. Appl. Chem. 91, 1758-1766. https://doi.org/10.1134/S1070427218110046 (in Eng.).

[11] Feng L., Zhao H., He X., Zhao Y., Gou L., Wang Y. (2019). Synthesis and self-healing behavior of thermoreversible epoxy resins modified with nitrile butadiene rubber. Polym. Eng. Sci. 59, 1603-1610. https://doi.org/10.1002/pen.25158 (in Eng.).

[12] Kulkarni S.M., Kishore. (2003). Effect of filler-fiber interactions on compressive strength of fly ash and short-fiber epoxy composites. J. Appl. Polym. Sci. 87, 836-841. https://doi.org/10.1002/app.11501 (in Eng.).

[13] Singla, M., & Chawla, V. (2010). Mechanical properties of epoxy resin – fly ash composite. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 9(3), 199-210. doi:10.4236/jmmce.2010.93017. (in Eng.).

[14] Korneyev A.D., Proskuryakova A.O. Kompozicionnyj material na osnove penopoliuretana s ispol'zovaniem mikrokremnezema [Composite material based on polyurethane foam with the use of microsilica]. Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta/ Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering/Волгоград мемлекеттік сәулет-құрылыс университетінің хабаршысы. Ser.: Stroitel'stvo i arhitekturayu, 2011, 24(43), 72-76. (in Russ).

[15] Meyirbekov M.N., Ismailov M.B. liyanie kauchuka na mekhanicheskie svojstva epoksidnoj smoly i ugleplastika (Obzor) [Rubber impact on mechanical properties of epoxy resin and carbon fiber-reinforced plastic (Review)]. Kompleksnoe Ispol’zovanie Mineral’nogo syr’â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu, 2020, 1(312), 11-21. https://doi.org/10.31643/2020/6445.02 (in Russ).

[16] Mustafa L.M., Yermakhanova A.M., Ismailov M.B. (2019) The effect of carbon fabrics modification on the strength of carbon fiber reinforced plastic. //Kompleksnoe Ispol’zovanie Mineral’nogo Syr’a/Complex Use of Mineral Resources. 2, 68-75. https://doi.org/10.31643/2019/6445.18 (in Eng.).

[17] Ermakhanova A.M., Ismailov M.B. Vliyanie uglerodnyh nanotrubok na process otverzhdeniya i prochnost' epoksidnoj smoly. [Influence of carbon nanotube on solidification process and epoxy resin strength]. Kompleksnoe Ispol’zovanie Mineral’nogo syr’â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu, 2018, 4. 105-114. https://doi.org/10.31643/2018/6445.36 (in Russ).

[18] GOST 9.403 - 80 Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Pokrytiya lakokrasochnyye. Metody ispytaniy na stoykost k staticheskomu vozdeystviyu zhidkostey. [Unified system of corrosion and ageing protection. Paint and coatings. Test method for resistance to liquids static effect]. (in Russ).

Crossref
UDC 669-1
DOI: 10.31643/2021/6445.30

creative commons

IRSTI 53.37.91

Study on the behavior of zinc and associated metal-impurities in the process of chlorinating roasting of dross

*** Koishina G.M., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Tazhiev E.B., Argyn A.A.**

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

** Электронная почта автора: gulzada. koishina@mail.ru*

Received: 05 May *2021*
Peer reviewed: *21 June 2021*
Accepted: *06 August 2021*

ABSTRACT

In this work the issue of processing of dross with preliminary separation of the metal part from the oxide one is reviewed. Based on a comparative analysis of the results of known works it is shown that this approach can be quite effective if a technology is developed for the separate processing of the oxide part to obtain a commercial product. The authors of this work proposed carrying out chlorinating roasting under oxidizing conditions with various chlorine-containing reagents as one of the effective ways of processing the oxide part of the dross. Based on the thermodynamic analysis of the reactions of interaction between the components of the oxide part of the dross and calcium and ammonium chlorides, the principal possibility of obtaining pure zinc oxide, suitable for use as mineral additives in animal feed has been shown. As a result of thermodynamic calculations of the reactions of interaction of impurity metals with calcium chloride and ammonium chloride, the values of Gibbs free energy and reaction rate constants were determined in the temperature range 973 and 1373 K. It has been established that under the conditions of roasting the oxide part of the dross with both calcium chloride and ammonium chloride, a high degree of sublimation of impurity metals from the dross in the form of their chlorides into dust is achieved. It has been shown that roasting the oxide part of the dross using ammonium chloride is more efficient than with calcium chloride.

Key words: Dross, metallic zinc, zinc oxide, roasting, thermodynamics, impurity metals, Gibbs free energy, calcium chloride, ammonium chloride.

Information about authors:

Koishina Gulzada Myngyshkyzy	*PhD, lecturer. Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-0592-3843, E-mail: gulzada. koishina@mail.ru*
Zholdasbay Erzhan Esenbaiuly	*Doctoral student, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-9925-4435, E-mail: zhte@mail.ru*
Kurmanseitov Murat Baurzhanuly	*PhD, senior researcher, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: murat.kmb@mail.ru*
Tazhiev Eleusiz Bolatovich	*PhD, tutor, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-1955-8584, E-mail: eleusiz_t1990@mail.ru*
Argyn Aidar Abdilmalikuly	*Doctoral student, Satbayev University, 050013, Almaty, 22 Satbayev st., Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5001-4687, E-mail: aidarargyn@gmail.com*

Introduction

The problem of metal protection against corrosion is one of the most important technical problems all over the world. Among the large number of known methods of protecting steel structures from corrosion the hot-dip galvanizing is effective, technological and fairly cheap. Zinc coating has a good appearance and allows increasing the service life of products by 2-3 times and reliably protects them from atmospheric and other types of corrosion [1].

The high prices for zinc, which make up the main part of the cost of galvanizing, require the economical use of zinc and the disposal of its waste, one of which is dross. The output of dross is from 0.5 to 3.5% of the mass of the passed products. Dross in its composition is represented by zinc oxide. It contains 30-40% of metallic zinc [2]. The complex chemical composition of the dross makes it difficult to further usage of it. Its main processing in practice is about extraction of the metal part of zinc, which due to its low quality is not commercial product and is used in the process of galvanizing products. At the same time, the non-metallic part of the dross remaining after the separation of zinc is accumulated and stored at enterprises and plants, occupying large territories, due to the significant content of lead and other impurity metals in it and the lack of rational processing technology on the other

hand. Well organized work of the galvanizing section gives an opportunity of minimizing the amount of waste and creating own production of their processing with the production of additional marketable products.

Currently, pyrometallurgical methods of processing substandard zinc-containing polymetallic products are widely used in practice. The known methods are characterized by large material and capital costs and do not provide a high complex extraction of zinc and other valuable metals [3, 4, 5]. Hydrometallurgical methods have been developing in recent years [2, 6-8].

The most common ways of processing dross are their heating in cylindrical drums or retorts of various designs to a temperature higher than the melting point of zinc [9]. The disadvantage of these methods is the lack of sealing the internal volume of the drum. The second significant drawback is the absence of direct contact of the walls of the heated combustion chamber with the raw material loaded into the drum.

The patented pyrometallurgical methods of processing of dross with the use of various reagents (acids, alkaline methods, the addition of sodium and aluminum fluorides, etc.) have become widespread [10-15]. The main disadvantages of these works include: the laboriousness of the separation of the metal fraction, the formation of a large volume of wastewater requiring additional purification and evaporation to obtain zinc chloride; energy costs associated with the use of additional equipment, an increase in the number of workers. Organization of an additional site for processing zinc dross; the need for additional transport equipment to move the liquid metal into the hot-dip galvanizing bath; additional costs for evaporation of zinc chloride solution; the high cost of some reagents used in the processing of dross.

One of the most effective methods for processing the dross can be the preliminary separation of the metal and oxide parts of the dross with further separate processing of each of them [16]. The metal part is melted in an induction furnace under a layer of ammonium chloride and charcoal. Metallic zinc is obtained from the metal part with the composition, %: 95.9 Zn; 1.54 Pb; 0.9 Fe; 0.4 Cu.

The oxide part of the dross is subjected to roasting at 800-900 ºC and zinc oxide is obtained, which is used for the preparation of whitewash. At the same time, due to the high content of lead (1.2%) and iron (0.95%) in the dross, the quality of the produced whitewash is low.

The disadvantages of this method include: the difficulty of separating the metallic and non-metallic oxide fractions; zinc oxide remains in the metal drops of zinc, which greatly impacts the quality of the produced zinc whitewash.

Despite the indicated disadvantages, the approach proposed in [16] for the preliminary separation of the metal and oxide parts of the dross with further separate processing of each of them seems to be quite effective. At the same time, if the metal part can be used as a material for secondary use in galvanizing, then the investigating the ways to process the non-metallic, oxide part of the dross containing such impurities as Pb, Fe, As, Sb requires additional research.

It has a fundamental importance to study the behavior of lead and iron, in the vision of their high concentrations in the oxide part of the dross which can reach 1.2 and 1%, respectively. The high content of metal impurities in the dross hinders their further sale and use, and leads to accumulation. The results of well-known works on the processing of dross do not give an unambiguous picture of removing impurities.

In this work, based on the study of the behavior of zinc and accompanying impurities (Pb, Fe, As, Sb) under the conditions of chlorinated roasting of the oxide part of the dross with calcium and ammonium chlorides, the fundamental possibility of obtaining pure commercial zinc oxide suitable for use as mineral additives in animal feed is substantiated.

Research methods

The study of the behavior of zinc and accompanying metals-impurities under the conditions of roasting the oxide part of the dross was carried out based on a thermodynamic analysis of the reactions occurring between the components of the dross and calcium chloride and ammonium chloride.

The probable direction of the reactions was estimated from the change in the thermodynamic values of the system. Calculations of thermodynamic analysis were carried out taking into account the dependence of the Gibbs free energy of reactions on temperature. The change in Gibbs free energy (ΔG^{o}_{T}) was calculated by the formula÷ in (1).

$$\Delta G^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{T} - \Delta S^{o}_{T} \times T \qquad (1)$$

where, ΔH^{o}_{T}, ΔS^{o}_{T} – standard values of enthalpy (J) and entropy (J/T) of the system,

T – temperature, K.

During calculating the Gibbs energy (ΔG^{o}_{T}) of the reactions the standard state of metals and compounds present in dross, as well as quartz, iron oxide and chlorinating reagents ($CaCl_2$, NH_4Cl) is taken as their solid state. For gaseous compounds

obtained as a result of reactions, gases are taken as the standard state.

The calculations used reference data from [17] and the NIST-JANAF Thermo chemical Tables website (http://kinetics.nist.gov/janaf). Thermodynamic calculations were carried out using a special program developed by the authors of the work. The change in the reaction equilibrium constant (Kp) depending on temperature was determined based on the expression÷ in equation (2).

$$\Delta G^{o}_{T} = -RT \ln Kp = -19.155 \times T \lg Kp \quad (2)$$

where, R – universal gas constant (R = 8.31 J/K·mol).

Results and discussion

The main purpose of oxidative roasting is the deep sublimation of impurities in the form of chlorides into dust to obtain pure zinc oxide in the condensed phase (cinder). This will give an opportunity already at the initial stage of joint processing of the oxide part of the dross with chlorine-containing reagents, to obtain dust concentrated with lead chloride, which is sent for the further processing to extract lead by known methods, and to isolate pure zinc oxide into a commercial product suitable for use as a mineral additive in animal feed [18].

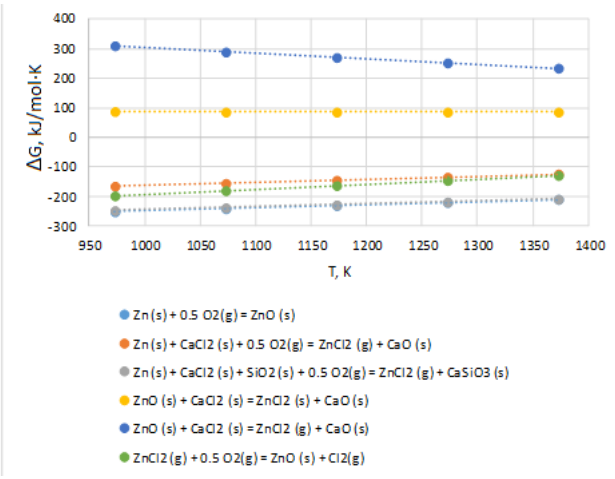
The study of the behavior of zinc and accompanying metals, as well as their compounds under the conditions of roasting the oxide part of the dross, was carried out using calcium chloride and ammonium chloride.

Thermodynamic analysis of the reactions of interaction between the components of the oxide part of dross and calcium chloride in an oxidizing atmosphere.

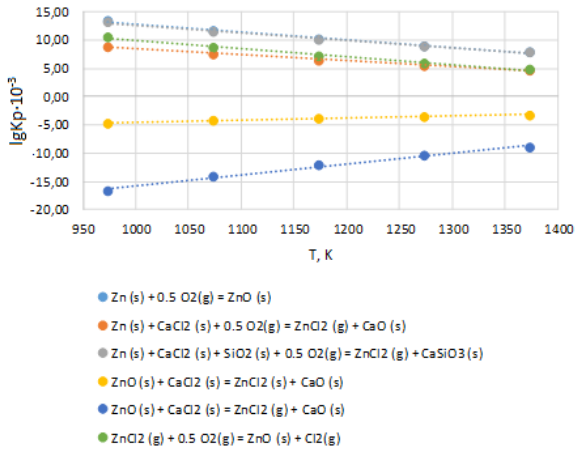
In the oxidative roasting of the oxide part of the dross together with $CaCl_2$, the general chemistry of the process is described by a system of reactions in equation (3) - (8).

$$ZnO_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} = ZnCl_{2\,(s)} + CaO_{(s)}, \quad (3)$$
$$ZnO_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} = ZnCl_{2\,(g)} + CaO_{(s)}, \quad (4)$$
$$Zn_{(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = ZnO_{(s)}, \quad (5)$$
$$Zn_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = ZnCl_{2\,(g)} + CaO_{(s)}, \quad (6)$$
$$Zn_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} + SiO_{2\,(s)} + 0{,}5O_{2\,(g)} = ZnCl_{2\,(g)} + CaSiO_{3(s)}, \quad (7)$$
$$ZnCl_{2\,(g)} + 0.5O_{2\,(g)} = ZnO_{(s)} + Cl_{2\,(g)}. \quad (8)$$

The temperature dependence of the calculated values of the Gibbs free energy and rate constants of reactions (3) - (8) is shown in Figure 1.



A)



B)

Figure 1 - Dependence of Gibbs free energy (A) and rate constants of reactions (2) - (8) on temperature (B)

It can be seen that the occurrence of reactions (3) and (4) between zinc oxide and $CaCl_2$ in the entire investigated temperature range is not possible, due to the positive values of the Gibbs free energy.

The presence of metallic zinc in the oxide part of the dross makes it necessary to conduct a thermodynamic analysis of its behavior during roasting. As can be seen in Figure 1, under the conditions of an oxidizing roasting atmosphere, metallic zinc can undergo active oxidation according to reaction (5) with the formation of solid zinc oxide. This is confirmed by the high value of the Gibbs free energy at a roasting temperature of 1373 K, which is $\Delta G_{1373\,K} = -209.36$ kJ/mol. It is necessary to note that

the values of the Gibbs free energy of reaction (3) in the temperature range 973 and 1373 K practically coincide with the values of the Gibbs free energy of reaction (7).

During roasting the active chlorination of metallic zinc with calcium chloride according to reaction (6) should be expected. Large negative values of Gibbs free energy, varying with increasing temperature (from 973 to 1373 K) and constituting $\Delta G_{973\ K}$ = –165.07 kJ/mol and $\Delta G_{1373\ K}$ = –123.79 kJ/mol, indicate the possibility of the formation of gaseous chloride zinc and solid calcium oxide in the cinder. Reaction (6) is enhanced in the presence of quartz and is described by reaction (7). The Gibbs free energies of reaction (7) at 973 and 1373 K, which are ΔG_{973K} = –247.5 kJ/mol and ΔG_{1373K} = –208.92 kJ/mol indicate the possibility of the formation of gaseous zinc chloride and solid wollastonite obtained in as a result of the binding of free calcium oxide by silica.

Gaseous zinc chloride released as a result of reactions (6) and (7), interacting with atmospheric oxygen according to reaction (8), forms solid zinc oxide, which is concentrated in the cinder. Despite the decrease in Gibbs free energy values with increasing temperature from ΔG_{973K} = –197.5 kJ/mol to ΔG_{1373K} = –128.6 kJ/mol, its high values show a high probability of a reaction towards the formation of solid zinc oxide with the release of gaseous chlorine.

Thus, it can be assumed that under conditions of joint roasting of the oxide part of the dross with $CaCl_2$ in an oxidizing atmosphere, favorable conditions are created for the conversion of metallic zinc into oxide. From a practical point of view, this means an increase of the content of zinc oxide in the final product, on the other hand, an increase of the quality of the resulting zinc oxide.

The mechanism of the behavior of lead and its oxide during the roasting of the oxide part of the dross with $CaCl_2$ can be represented by a system of reactions in equation (9) - (13).

$$Pb_{(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = PbO_{(s)}, \quad (9)$$

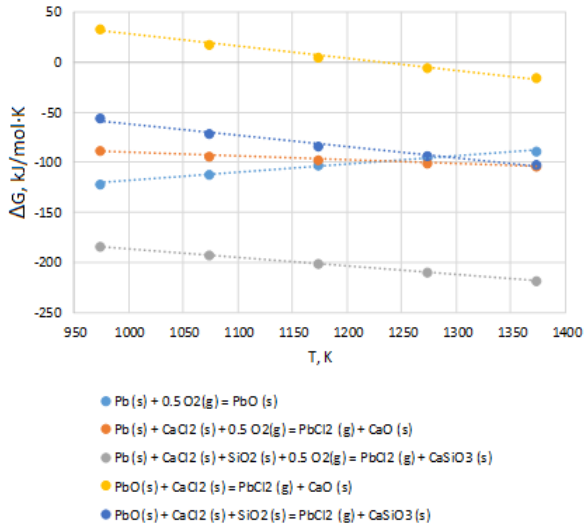
$$Pb_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = PbCl_{2\,(g)} + CaO_{(s)}, \quad (10)$$

$$Pb_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} + SiO_{2\,(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = PbCl_{2\,(g)} + CaSiO_{3(s)}, \quad (11)$$

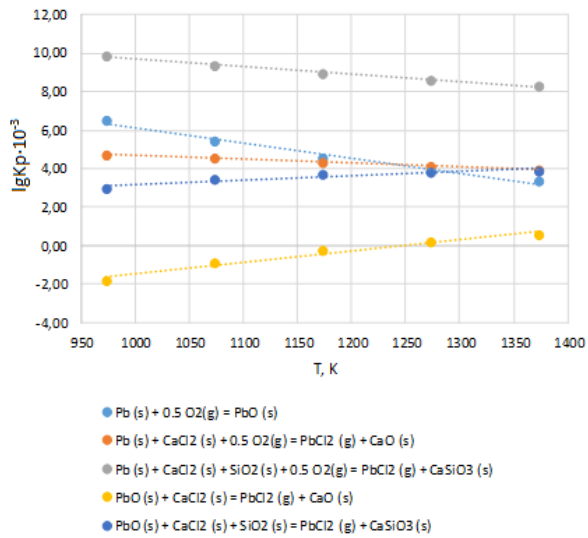
$$PbO_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} = PbCl_{2\,(g)} + CaO_{(s)}, \quad (12)$$

$$PbO_{(s)} + CaCl_{2\,(s)} + SiO_{2\,(s)} = PbCl_{2\,(g)} + CaSiO_{3\,(s)}. \quad (13)$$

The calculated values of the Gibbs free energy and the rate constant of reactions in equation (9) - (13) in the temperature range 973 and 1373 K are presented in Figure 2.



A)



B)

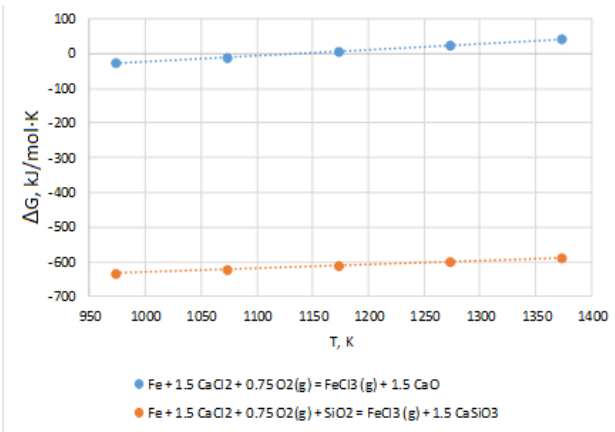
Figure 2 - Dependence of Gibbs free energy (A) and rate constants of reactions (9) - (13) on temperature (B)

At the roasting temperature (1373 K) all reactions are characterized by negative values of the Gibbs free energy, and reactions (10) - (13) with increasing temperature show insignificant increase in the values of the Gibbs free energy. Reaction (9) is undesirable due to the formation of solid lead oxide, which being concentrated in the cinder, degrades the quality of zinc oxide. However, at a roasting temperature of 1373 K solid lead oxide formed according to reaction (9) interacting with $CaCl_2$ according to reaction (12) can promote the formation of gaseous $PbCl_2$. In this case, the value of the Gibbs free energy at a temperature of 1373 K is

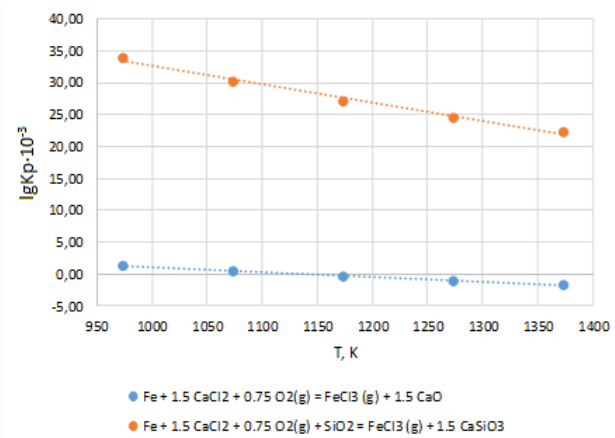
ΔG_{1373K} = –15.07 kJ/mol. In the presence of quartz, this reaction is activated, as confirmed by an increase in the Gibbs free energy, the value of which at a temperature of 1373 K is ΔG_{1373K} = –101.95 kJ/mol.

The course of reactions (10) - (13) favors the deep sublimation of lead in the form of its gaseous chloride which will have a significant effect on the quality of zinc oxide. The presence of free quartz enhances the effect of lead sublimation from the dross by reaction (9) with the formation of gaseous $PbCl_2$ and $CaSiO_3$. The obtained results show that in the process of roasting the oxide part of the dross jointly with $CaCl_2$ favorable conditions are achieved for the deep sublimation of lead in the form of its gaseous chloride.

From a practical point of view, this means the possibility of obtaining pure zinc oxide, which does not contain lead, under the conditions of chlorinating roasting of the oxide part of the dross with calcium chloride.



A)



B)

Figure 3 - Dependence of Gibbs free energy (A) and rate constants of reactions 14), (15) on temperature (B)

The behavior of iron under conditions of chlorinating roasting can be represented by the course of reactions in equation (14) and (15).

$Fe_{(s)} + 1.5\ CaCl_{2\,(s)} + 0.75\ O_{2\,(g)} = FeCl_{3\,(g)} + 1.5\ CaO_{(s)}$, (14)

$Fe_{(s)} + 1.5\ CaCl_{2\,(s)} + 0.75\ O_{2\,(g)} + SiO_{2\,(s)} = FeCl_{3(g)} + 1.5CaSiO_{3(s)}$. (15)

The probability of reaction (14) is unlikely, due to the positive value of the Gibbs free energy at the roasting temperature, which is ΔG_{1373K} = 43.73 kJ/mol (Figure 3).

The ability to remove iron from the dross is sharply intensified in the presence of quartz, according to reaction (15). The Gibbs free energy of reaction (15) at the roasting temperature increases sharply and is ΔG_{1373K} = –588.22 kJ/mol, which is seen on Figure 3. The high value of the Gibbs energy indicates the possibility of deep sublimation of iron in the form of its chloride.

Considering that insignificant amounts of arsenic and antimony may be present in the dross their behavior during roasting was analyzed. The possibility of removing arsenic and antimony from the oxide part of the dross under the conditions of chlorinating roasting can be represented by the reactions in equation (16) and (17).

$2As_{(s)} + 3CaCl_{2\,(s)} + 1.5O_{2\,(g)} = 2AsCl_{3\,(g)} + CaO_{(s)}$, (16)

$2Sb_{(s)} + 3CaCl_{2(s)} + 1.5O_{2(g)} = 2SbCl_{3\,(g)} + CaO_{(s)}$. (17)

In contrast to iron, reactions (16), (17) are characterized by high values of the Gibbs free energy in the entire investigated temperature range (Figure 4). Under the conditions of the roasting process (1373 K), the Gibbs free energy values for reactions (16) and (17) are: ΔG_{1373K} = –105.0 kJ/mol and ΔG_{1373K} = –157.3 kJ/mol, respectively, which indicates the deep sublimation of arsenic and antimony from dross in the form of their trivalent chlorides.

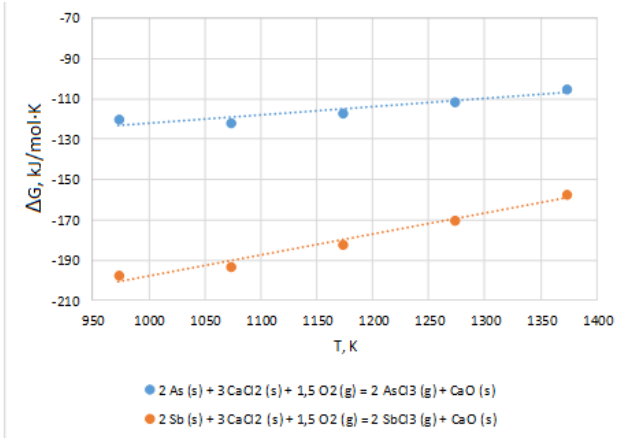
When analyzing the behavior of impurity metals under roasting conditions, it is necessary to take into account the possibility of interaction of gaseous zinc chloride formed by reaction (8) with impurity metals by reactions in equation (18) - (21).

$ZnCl_{2\,(g)} + Pb_{(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = ZnO_{(s)} + PbCl_{2\,(g)}$, (18)

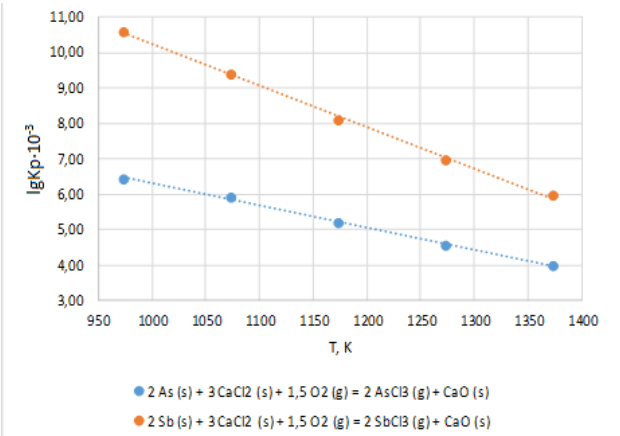
$3ZnCl_{2\,(g)} + 2Fe_{(s)} + 1.5O_{2\,(g)} = 3ZnO_{(s)} + 2FeCl_{3\,(g)}$, (19)

$3ZnCl_{2\,(g)} + 2As_{(s)} + 1.5O_{2\,(g)} = 3ZnO_{(s)} + 2AsCl_{3\,(g)}$, (20)

$3ZnCl_{2\,(g)} + 2Sb_{(s)} + 1.5O_{2\,(g)} = 3ZnO_{(s)} + 2SbCl_{3\,(g)}$. (21)

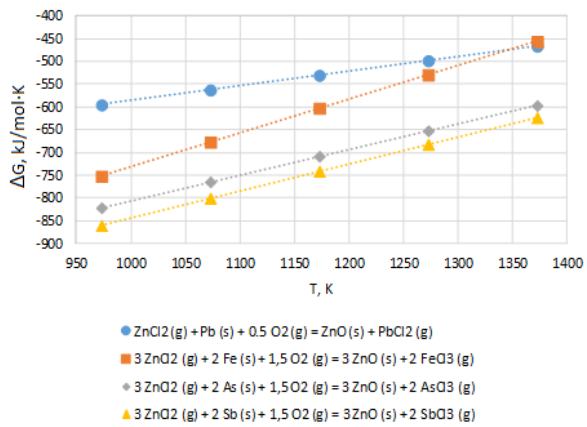


A)

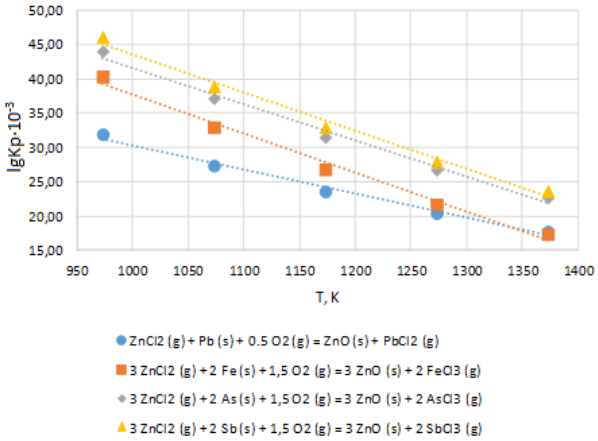


B)

Figure 4 - Dependence of Gibbs free energy (A) and rate constants of reactions (16), (17) on temperature (B)



A)



B)

Figure 5 - Gibbs free energy dependence (A) and rate constants of reactions (18) - (21) on temperature (B)

The established higher values of the Gibbs free energy and rate constants of reactions (18) - (21) and their growth with increasing temperature (Figure 5) indicate their priority over reaction (8) and reactions (9) - (17), which describe the direct chlorination of metal impurities with calcium chloride. The course of reactions (18) - (21) promotes deep sublimation of impurity metals and an increase in the quality of zinc oxide.

Thermodynamic analysis of the reactions of interaction between the components of the oxide part of dross and ammonium chloride in an oxidizing atmosphere.

The chemistry of the process of roasting the oxide part of dross with ammonium chloride in an oxidizing atmosphere can be represented by a system of the following reactions in equation (22) - (28).

$Zn_{(s)} + 2NH_4Cl_{(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = ZnCl_{2\,(g)} + 2NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)}$, (22)

$ZnO_{(s)} + 2NH_4Cl_{(s)} = ZnCl_{2\,(g)} + 2NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)}$, (23)

$Pb_{(s)} + 2NH_4Cl_{(s)} + 0.5O_{2\,(g)} = PbCl_{2\,(g)} + 2NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)}$, (24)

$PbO_{(s)} + 2NH_4Cl_{(s)} = PbCl_{2\,(g)} + 2NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)}$, (25)

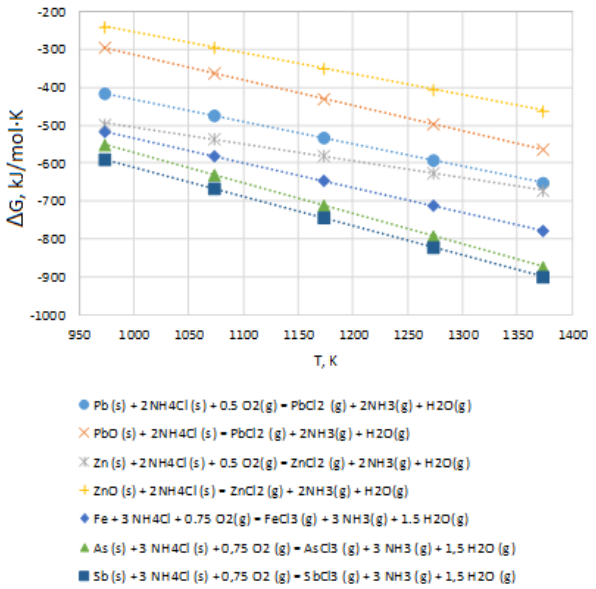
$Fe + 3NH_4Cl + 0.75O_{2\,(g)} = FeCl_{3\,(g)} + 3NH_{3\,(g)} + 1.5H_2O_{(g)}$, (26)

$As_{(s)} + 3NH_4Cl_{(s)} + 0.75O_{2\,(g)} = AsCl_{3\,(g)} + 3NH_{3\,(g)} + 1.5H_2O_{(g)}$, (27)

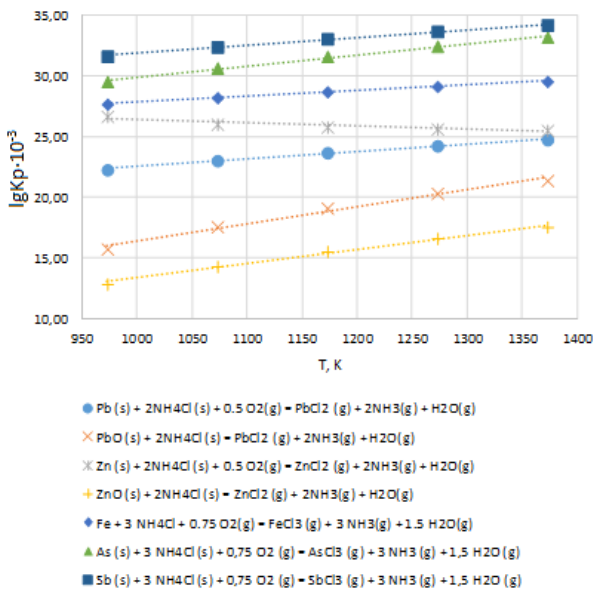
$Sb_{(s)} + 3NH_4Cl_{(s)} + 0.75O_{2\,(g)} = SbCl_{3\,(g)} + 3NH_{3\,(g)} + 1.5H_2O_{(g)}$. (28)

The temperature dependence of the calculated values of the Gibbs free energy and rate constants of reactions (23) - (28), shown in Figure 6, shows a high probability of their occurrence.

The course of reactions (8) and (18) - (21) compensate for the growth of gaseous zinc chloride formed by reactions (22), (23) and contribute, together with reactions (24) - (28), to obtain high purity zinc oxide due to deep sublimation of metal impurities into dust.



A)



B)

Figure 6 - Gibbs free energy dependence (A) and rate constants of reactions (22) - (28) on temperature (B)

The values of Gibbs free energy and rate constants of reactions (18) - (28) in the entire investigated temperature range are much higher than the values established for roasting the oxide part of dross together with $CaCl_2$ and show an increase with increasing temperature. The obtained results indicate the preference and better efficiency of the chlorinated roasting of the oxide part of the dross with ammonium chloride than with calcium chloride.

Conclusions

1. Based on the thermodynamic analysis of the reactions of interaction between the components of the oxide part of the dross and various chlorine-containing reagents the possibility of obtaining pure zinc oxide has been shown. The results of thermodynamic calculations of Gibbs free energy and rate constants of chlorination reactions of metallic zinc and metal impurities with calcium and ammonium chlorides in the temperature range 973 and 1373 K are presented.

2. It was found that under the conditions of oxidative roasting the reactions of interaction of impurity metals (Pb, Fe, As, Sb) present in the oxide part of the dross with calcium and ammonium chlorides proceed with the formation of their chlorides and sublime. The high Gibbs free energies of chlorination of metals with ammonium chloride show better roasting efficiency than roasting with calcium chloride.

3. It is shown that the use of calcium chloride, even it is safer than the usage of ammonium chloride, the best technical and economic indicators of roasting, ensuring the production of pure zinc oxide, should be expected in the chlorination of dross with ammonium chloride.

Conflict of interests. On behalf of all authors, the corresponding author declares that there is no conflict of interest.

Acknowledgments. *The research was carried out within the framework of grant funding of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for 2021-2023 in the priority area "Rational use of natural resources, including water resources, geology, processing, new materials and technologies, safe products and structures" project No. AP09058297 "Development of a new waste-free technology for the disposal of hot-dip galvanized wastes with complex extraction of valuable components".*

The authors are grateful to Professor Dosmukhamedov N.K., Satbayev University, for the provided help and assistance in editing the manuscript during the preparation for publication.

Cite this article as: Koishina G.M., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Tazhiev E.B., Argyn A.A. Study on the behavior of zinc and associated metal-impurities in the process of chlorinating roasting of dross. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021, Volume 3, Issue 318, pp. 71-80. https://doi.org/10.31643/2021/6445.30

Күйіндіні хлорлап күйдіру процесі кезінде мырыштың және қоспа-металдардың таралуын зерттеу

Койшина Г.М., Жолдасбай Е.Е., Құрмансейтов М.Б., Тажиев Е.Б. Арғын А.Ә.

Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан

Мақала келді: *05 мамыр 2021*
Сараптамадан өтті: 21 маусым *2021*
Қабылданды: 06 *тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Жұмыста алдын ала металдық бөлігінен оксидті бөлігін бөліп күйіндіні қайта өңдеу мәселесі қарастырлған. Белгілі жұмыстардың нәтижелерін салыстырмалы талдау негізінде, егер тауарлық өнімді алу үшін оксидті бөлігін бөлек өңдеу технологиясы жасалса, бұл тәсіл өте тиімді болуы мүмкін екендігі көрсетілген. Бұл жұмыстың авторлары күйіндінің оксидті бөлігін өңдеудің тиімді әдістерінің бірі ретінде тотықтыру жағдайында әр түрлі хлорлы реагенттермен хлорлап күйдіруді ұсынады. Күйіндінің оксидті бөлігінің компоненттері мен кальций мен аммоний хлориді арасындағы өзара әрекеттесу реакцияларын термодинамикалық талдау негізінде жануарлардың жеміне минералды қоспалар ретінде пайдалануға жарамды таза мырыш оксидін алудың принципиалды мүмкіндігі көрсетілген. Металл қоспаларының кальций хлориді мен аммоний хлоридімен әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық есептеулерінің нәтижесінде Гиббстің еркін энергиясының мәні және 973.-1373 К температуралық аралықтағы реакциялар жылдамдығының константалары анықталды. Күйіндінің оксидті бөлігін кальций хлоридімен де, аммоний хлоридімен де бірге күйдіру жағдайында қоспа-металдарды күйіндіден олардың хлоридтері түрінде шаңға айдаудың жоғары дәрежесіне қол жеткізілетіні анықталды. Аммоний хлоридін қолдана отырып, күйіндінің оксидті бөлігін күйдіру кальций хлоридіне қарағанда тиімді екендігі көрсетілген.

Түйін сөздер: Күйінді, металдық мырыш, мырыш оксиді, күйдіру, термодинамика, қоспа-металдар, Гиббстің еркін энергиясы,кальций хлориді, аммоний хлориді.

Авторлар туралы ақпарат:

Койшина Гулзада Мынгышкызыч — *PhD, лектор, Satbayev University, 050013, Алматы, Сатпаев көш. 22, Казақстан. ORCID ID: 0000-0003-0592-3843, E-mail: gulzada. koishina@mail.ru*

Жолдасбай Ержан Есенбайұлы — *Докторант, Satbayev University, 050013, Алматы, Сатпаев көш. 22, Казақстан. ORCID ID: 0000-0002-9925-4435, E-mail: zhte@mail.ru*

Құрмансейтов Мурат Бауыржанұлы — *PhD, аға ғылыми қызметкер, Satbayev University, 050013, Алматы, Сатпаев көш. 22, Казақстан. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: murat.kmb@mail.ru*

Тажиев Елеусіз Болатович — *PhD, аға ғылыми қызметкер, Satbayev University, 050013, Алматы, Сатпаев көш. 22, Казақстан. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: eleusiz_t1990@mail.ru*

Арғын Айдар Әбділмәлікұлы — *Докторант, Satbayev University, 050013, Алматы, Сатпаев көш. 22, Казақстан. ORCID ID: 0000-0001-5001-4687, E-mail: aidarargyn@gmail.com.*

Исследование поведения цинка и сопутствующих металлов-примесей в процессе хлорирующего обжига изгари

Койшина Г.М., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Тажиев Е.Б., Аргын А.А.

Satbayev University, Алматы, Казахстан

Поступила: *05 мая 2021*

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе рассматривается вопрос переработки изгари с предварительным разделением металлической части от оксидной. На основании сравнительного анализа результатов известных работ показано, что данный подход может быть вполне эффективным в том случае, если будет разработана технология раздельной переработки оксидной части с получением товарного продукта. Авторы настоящей работы в качестве одного из эффективных

Рецензирование: *21 июля 2021*
Принята в печать: *06 августа 2021*

путей переработки оксидной части изгари предлагают проведение хлорирующего обжига в окислительных условиях различными хлорсодержащими реагентами. На основании термодинамического анализа реакций взаимодействия между компонентами оксидной части изгари и хлоридами кальция и аммония показана принципиальная возможность получения чистого оксида цинка, пригодного для использования в качестве минеральных добавок в корм животных. В результате термодинамических расчетов реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом кальция и хлоридом аммония определены значения свободной энергии Гиббса и констант скорости реакций в температурном интервале 973-1373 К. Установлено, что в условиях обжига оксидной части изгари совместно как с хлоридом кальция, так и хлоридом аммония достигается высокая степень возгонки металлов-примесей из изгари в виде их хлоридов в пыль. Показано, что обжиг оксидной части изгари с использованием хлорида аммония более эффективен, чем с хлоридом кальция.

Ключевые слова: Изгарь, металлический цинк, оксид цинка, обжиг, термодинамика, металлы-примеси, свободная энергия Гиббса, хлорид кальция, хлорид аммония.

Информация об авторах:

Койшина Гулзада Мынгышкызы	*PhD, лектор, Satbayev University, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-0592-3843, E-mail: gulzada. koishina@mail.ru*
Жолдасбай Ержан Есенбайулы	*Докторант, Satbayev University, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-9925-4435, E-mail: zhte@mail.ru.*
Курмансейтов Мурат Бауыржанулы	*PhD, старший научный сотрудник, Satbayev University, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: murat.kmb@mail.ru.*
Тажиев Елеусиз Болатович	*PhD, тьютор, Satbayev University, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-5008-2866, E-mail: eleusiz_t1990@mail.ru*
Аргын Айдар Абдилмаликулы	*Докторант, Satbayev University, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-5001-4687, E-mail: aidarargyn@gmail.com.*

Литература

[1] Константинов В.М., Гегеня Д.В., Богданчик М.И. Обзор рынка цинка и цинковых отходов // Литейные процессы. МГТУ. 2014. -293 с.
[2] Takácová Z., Hluchánová B., and Trpcevská J. Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing // Metall, 2010. 64 (12): p. 517-519.
[3] Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E. The solubility of Cu, Pb, As, Sb of copper-lead matte in the slag. // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020 pp. 31-40. https://doi.org/10.31643/2020/6445.04
[4] 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
[5] Dosmukhamedov N. K., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B. Converting of copper-lead matte: loss of gold and silver with slag // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 3 (314), pp. 5- 14. https://doi.org/10.31643/2020/6445.21
[6] Saramak D., Krawczykowski D., and Gawenda T. Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. 427 (1).
[7] Trpcevska J., et al., Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions // Polish Journal of Environmental Studies, 2018. 27 (4): p. 1785-1771.
[8] Stubbe G., Hillmann C., and Wolf C. Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace // Erzmetall, 2016. 69 (3): p. 5-12.
[9] Najiba, S. Recovery of Zinc from Ash of Galvanizing Plant by Hydrometallurgical Route // Bangladesh University of Engineering and Technology, 2009. The thesis of Master of Science in Materials and Metallurgical Engineering Department: P. 1-92.
[10] Ягубова В.Л., Чумаевский О.В. Способ получения нитрата цинка. Патент РФ № 96111199/25 от 10.04.1998.
[11] Бархатов В.И., Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш., Костюнин С.В. Способ переработки отходов, содержащих тяжелые цветные металлы. Патент РФ № 2016108776 от 26.05.2017.
[12] Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Способ переработки отходов цинка. Патент РФ № 99107789/02 от 10.04.2000.
[13] Чернов П.П., Корышев А.Н., Ларин Ю.И. и др. Способ получения цинка из цинкового дросса. Патент РФ № 2001109810/02 от 27.08.2002.
[14] Юдин Р.А., Виноградов А.В., Ковряков С.В., Судаков Э.А., Яничев А.Н. Установка и способ извлечения цинка из изгари цинка. Патент РФ № 2008102795/02 от 10.10.2009.
[15] Кодочигов Б.Н. Способ переработки изгари цинка. Патент РФ № 2267546, 2006.
[16] Тарасов А.В. Переработка отходов горячего цинкования // Сталь. 1989. № 6. С.57-58.
[17] Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press. 1980. – 462 p.

[18] Койшина Г.М., Жолдасбай Е.Е., Курмансеитов М.Б., Тажиев Е.Б. Выбор и обоснование технологии комплексной переработки изгари с получением товарных продуктов // КарГТУ. 2021. В печати.

Reference

[1] Konstantinov V.M., Gegenya D.V., Bogdanchik M.I. Obzor rynka cinka i cinkovyh othodov // Liteinye processy. MGTU. 2014. -293 s. [Konstantinov V.M., Gegenya D.V., Bogdanchik M.I. Market overview for zinc and zinc waste // Foundry processes. MSTU. 2014.-293 p.] (In Rus.)

[2] Takácová Z., Hluchánová B., and Trpcevská J. Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing. Metall, 2010. 64 (12): p. 517-519. (In Eng.)

[3] Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E. The solubility of Cu, Pb, As, Sb of copper-lead matte in the slag. // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. № 1 (312), 2020 pp. 31-40. https://doi.org/10.31643/2020/6445.04 (In Eng.)

[4] 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 (In Eng.)

[5] Dosmukhamedov N. K., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B. Converting of copper-lead matte: loss of gold and silver with slag // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 3 (314), pp. 5- 14. https://doi.org/10.31643/2020/6445.21 (In Eng.)

[6] Saramak D., Krawczykowski D., and Gawenda T. Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. 427 (1). (In Eng.)

[7] Trpcevska J., et al., Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions. Polish Journal of Environmental Studies, 2018. 27 (4): p. 1785-1771. (In Eng.)

[8] Stubbe G., Hillmann C., and Wolf C. Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace. Erzmetall, 2016. 69 (3): p. 5-12. (In Eng.)

[9] Najiba, S. Recovery of Zinc from Ash of Galvanizing Plant by Hydrometallurgical Route. Bangladesh University of Engineering and Technology, 2009. The thesis of Master of Science in Materials and Metallurgical Engineering Department: P. 1-92. (In Eng.)

[10] YAgubova V.L., Chumaevskij O.V. Sposob polucheniya nitrata cinka. Patent RF № 96111199/25 ot 10.04.1998. [Yagubova V.L., Chumaevsky O.V. Method for producing zinc nitrate. RF patent No. 96111199/25 dated 10.04.1998.] (In Rus.)

[11] Barhatov V.I., Dobrovol'skii I.P., Kapkaev YU.SH., Kostyunin S.V. Sposob pererabotki othodov, soderzhashchih tyazhelye cvetnye metally. Patent RF № 2016108776 ot 26.05.2017. [Barkhatov V.I., Dobrovolsky I.P., Kapkaev Yu.Sh., Kostyunin S.V. Method for processing waste containing heavy non-ferrous metals. RF patent No. 2016108776 dated May 26, 2017] (In Rus.)

[12] Kazancev G.F., Barbin N.M., Moiseev G.K., Vatolin N.A. Sposob pererabotki othodov cinka. Patent RF № 99107789/02 ot 10.04.2000. [Kazantsev G.F., Barbin N.M., Moiseev G.K., Vatolin N.A. Method for processing zinc waste. RF patent No. 99107789/02 dated 10.04.2000] (In Rus.)

[13] Chernov P.P., Koryshev A.N., Larin YU.I. i dr. Sposob polucheniya cinka iz cinkovogo drossa. Patent RF № 2001109810/02 ot 27.08.2002. [Chernov PP, Koryshev AN, Larin Yu.I. et al. Method for producing zinc from zinc dross. RF patent No. 2001109810/02 dated August 27, 2002] (In Rus.)

[14] Yudin R.A., Vinogradov A.V., Kovryakov S.V., Sudakov E.A., YAnichev A.N. Ustanovka i sposob izvlecheniya cinka iz izgari cinka. Patent RF № 2008102795/02 ot 10.10.2009. [Yudin R.A., Vinogradov A.V., Kovryakov S.V., Sudakov E.A., Yanichev A.N. Installation and method of extracting zinc from zinc ash. RF patent No. 2008102795/02 dated 10.10.2009] (In Rus.)

[15] Kodochigov B.N. Sposob pererabotki izgari cinka. Patent RF № 2267546, 2006. [Kodochigov B.N. Method for processing zinc dross. RF patent No. 2267546, 2006] (In Rus.)

[16] Tarasov A.V. Pererabotka othodov goryachego cinkovaniya // Stal'. 1989. № 6. S.57-58. [Tarasov A.V. Recycling of hot-dip galvanized waste. Stal. 1989. No. 6. P.57-58] (In Rus.)

[17] Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press. 1980. – 462 p. (In Eng.)

[18] Koishina G.M., ZHoldasbai E.E., Kurmanseitov M.B., Tazhiev E.B. Vybor i obosnovanie tekhnologii kompleksnoi pererabotki izgari s polucheniem tovarnyh produktov // KarGTU. 2021. V pechati. [Koishina G.M., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov MB, Tazhiev E.B. Selection and justification of the technology for complex processing of ash to obtain marketable products // KSTU. 2021. In print] (In Rus.)

Crossref
UDC 621.039.517.5
DOI: 10.31643/2021/6445.31

creative commons

IRSTI 58.09.41

Modeling of heat transfer in a fuel pellet based on uranium dioxide and ceramics (beryllium oxide)

Zhapbasbayev U.K., *Kudaibergen A.D.

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

** Corresponding author email: kudaibergen.azamatd28@gmail.com*

Received: 12 May *2021*
Peer reviewed: *26 June 2021*
Accepted: *09 August 2021*

ABSTRACT
The results of heat transfer mathematical model calculations in the "UO_2-BeO" pellet are presented. The fuel pellet consists of uranium dioxide (UO_2) and beryllium oxide (BeO) ceramics. Modeling of heat transfer was carried out by a system of generalized heat conduction equations with variable thermophysical properties. The calculated data of the temperature field in the fuel pellet were obtained using the COMSOL Multiphysics software code. The results of temperature calculations were compared with the data of other authors. The agreement of the calculated data shows the mathematical model and the COMSOL Multiphysics code algorithms correctness. Various arrangements of beryllium oxide ceramics BeO in a fuel pellet are considered. The arrangement of the BeO ceramics in the centre of the fuel pellet showed a noticeable decrease in temperature in the energy release zone. Calculations have shown that the composite fuel "UO_2-BeO" is the most effective for regulating the thermal regime of fuel elements.

Keywords: heat transfer modeling, fuel pellet, uranium dioxide, beryllium oxide ceramics.

Information about authors:

Zhapbasbayev Uzak Kairbekovich — *Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Research and Production Laboratory "Modeling in Energetics", Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. Email: uzak.zh@mail.ru, orcid id: https://orcid.org/0000-0001-5973-5149*

Kudaibergen Azamat Doskeldyuly — *Master of Engineering, Researcher of the Research and Production Laboratory "Modeling in Energetics", Satbayev University, Almaty, Kazakhstan. Email: kudaibergen.azamatd28@gmail.com, orcid id: https://orcid.org/0000-0003-1559-6348*

Introduction

Currently, in many countries, work is underway to create a tolerant fuel ATF (Accident Tolerant Fuel) [1], since the increased resistance of the fuel to emergencies becomes more relevant, in particular, the prevention of the superheated steam and zirconium shell interaction reaction with the release of explosive hydrogen. A solution to this problem can be achieved by modifying the zirconium cladding or fuel, by replacing the cladding material or using a new fuel.

As a nuclear fuel in the most nuclear reactors, among which the most widespread are water-moderated reactors PWR, BWR, VVER, etc., pellets of sintered uranium dioxide UO_2 enriched in isotope ^{235}U within 2-5% are used. Despite such advantages of uranium dioxide as a nuclear fuel, a high melting point, chemical stability, satisfactory compatibility with fuel element cladding materials, radiation stability, technologically convenient crystalline properties, its significant disadvantage is its low thermal conductivity, which decreases with increasing temperature. This feature leads to the appearance of high-temperature gradients in the fuel pellets, which leads to cracking of the fuel, the interaction of the fuel with the cladding and the release of gaseous fission products [2-4].

Reducing the fuel temperature can be achieved by doping the uranium dioxide material with high thermal conductivity and compatibility with the fuel element materials. The main additive candidates are SiC, BeO, Cr_2O_3. Modified fuel with increased thermal conductivity due to lower thermal expansion and low thermal stresses will experience less interaction with the cladding [5-9]. In addition,

lower temperatures reduce the mobility of fission products, thereby reducing fission gas evolution, grain boundary swelling and stress corrosion cracking. This would increase fuel burnup and improve reactor safety due to faster thermal response, less grain storage at fission product boundaries, and less thermal energy in the fuel rods.

Studies to increase the thermal conductivity of UO_2 were carried out by adding to the composition of such compounds as BeO and SiC [10-26]. UO_2-BeO composite has better temperature stability compared to UO_2-SiC. BeO was chosen as the high thermal conductivity material for UO_2 because it was found that, BeO is most compatible with UO_2 fuel as a thermal conductivity enhancing additive in nuclear fuel materials. BeO is one of the highest temperature ceramic elements and can withstand radiation environments and does not react with UO_2 up to 2200°C. Most of the UO_2-BeO fuel developments were carried out to determine the thermal conductivity of UO_2-BeO when the content of BeO in the composition (0.3; 0.6; 0.9; 1.2 and 13.6 wt.%) [21]. The results showed a significant improvement in the thermal conductivity of UO_2-BeO with the addition of BeO with a continuous distribution in the composition of UO_2.

The article [27] presents the design of a fuel pellet "UO_2-BeO fuel sandwich". The pellet was a combination of UO_2 fuel and beryllium oxide ceramics BeO. Three types of UO_2 and BeO zone locations were considered. A quantitative advantage of the UO_2-BeO fuel sandwich in a light water reactor has been obtained using multiphysics simulation. The authors consider the results as preliminary study of sandwich fuel with increased thermal conductivity [27].

This article discusses thermal modeling in a pellet consisting of UO_2 fuel with beryllium oxide ceramics BeO.

Physical model

In fuel rods, fission of heavy ^{235}U or ^{239}Pu nuclei occurs, accompanied by the release of thermal energy, which is then transferred to the coolant. The fuel element provides heat removal from the fuel to the coolant and prevents the spread of radioactive products. The fuel element is a sealed tube made of steel or zirconium alloys with an external diameter of about a centimetre and a length of hundreds of centimetres, filled with UO_2 tablets [28]. Uranium dioxide tablets with a height of 11.9 mm and a diameter of 8.2 mm are placed in a tube with a gap of 0.08 mm in diameter. The length of the fuel rod tube is 3800 mm, the position of the fuel pellets is fixed by stainless steel rods and a spring.

We are studying the design of a "UO_2 fuel with BeO ceramics" pellet in a fuel element (see Fig. 1) to determine its efficiency in comparison with a "UO_2-BeO fuel sandwich" [27].

Mathematical formulation

There are more than 200 fuel pellets in the fuel element, periodically located one after another. Therefore, we consider the problem statement for one pellet (Fig. 1).

Because of the process symmetry, a region is considered, along the length, limited with the length l, and along the radius r_0 from the central axis of the rod to the zirconium cladding. In the UO_2 fuel, fission of heavy uranium nuclei occurs with the release of thermal energy with a density of q_0. On the outer wall of the zirconium cladding, water is cooled with a temperature T_f.

It is required to determine the temperature distribution over time in the "UO_2 fuel with BeO ceramics" pellet.

Consider the generalized heat equation in a cylindrical coordinate system:

$$\rho_i(T_i)c_{pi}(T_i)\frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\lambda_i(T_i)\frac{\partial T_i}{\partial z}\right] + \\ + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\lambda_i(T_i)\frac{\partial T_i}{\partial r}\right] + q_i,\ i=1,2,3, \qquad (1)$$

The generalization of equation (1) is that in fuel, the density, heat capacity, thermal conductivity is equal to the UO_2 parameters. In ceramics, they are similar to the BeO parameters and the annular gap to the parameters. The temperature dependences of the thermophysical properties of UO_2, BeO, He were found from experimental data [29]. For example, Figs. 2 - 4 show the dependencies of the thermophysical properties of UO_2 and BeO. It is easy to notice a significant difference in the thermal conductivity of UO_2 and BeO (see Fig. 2).

The density of the heat flux of energy release in the fuel zone is $q_1 = q_0$, and in the zones of ceramics and helium is equal to 0.

The system of equations (1) is solved under the initial and boundary conditions.

At the initial moment t = 0, the following conditions are set:

$$T(z, r, 0) = T_1(r) \quad \text{in the domain of } UO_2; \\ T(z, r, 0) = T_2(r) \quad \text{in the domain of BeO;} \qquad (2) \\ T(z, r, 0) = T_3(r) \quad \text{in the domain of He.}$$

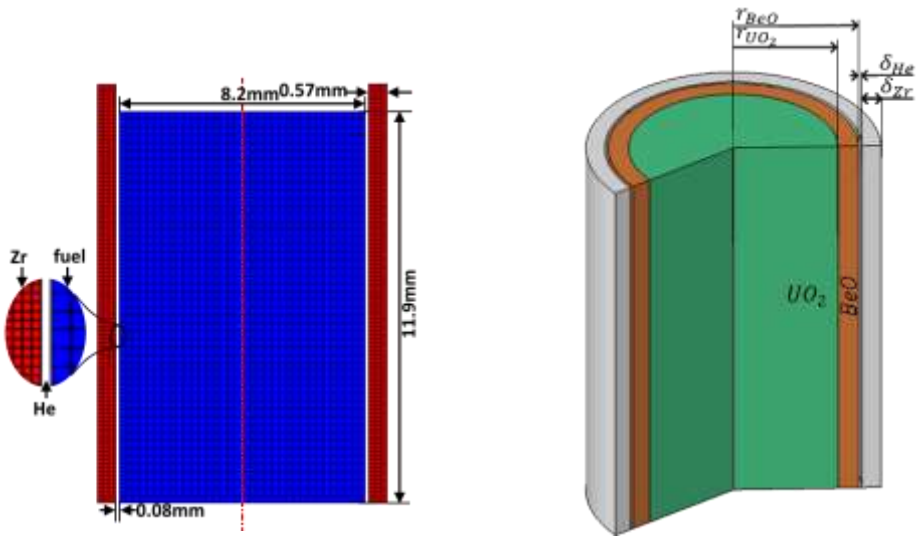


Fig. 1. The layout of the "UO_2 fuel with BeO ceramics" pellet and the computational domain

Symmetry conditions are set on the axis of the computational domain:

$$\frac{\partial T_i}{\partial r} = 0, \text{ at } r = 0; \quad (3)$$

Heat transfer conditions are set on the wall of the zirconium cladding [29]:

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = k(T_3 - T_f), \text{ at } r = r_0 \quad (4)$$

Where λ_3 is the thermal conductivity of helium, k is the heat transfer coefficient, T_f is the cooling water temperature.

The periodic arrangement of fuel pellets in the fuel element can lead to the absence of heat transfer at the contacts along the length. Then the boundary conditions along the length of the computational domain are as follows:

$$\frac{\partial T_i}{\partial z} = 0, \text{ at } z = 0 \text{ and } z = l \quad (5)$$

On the contact surface of UO_2/BeO and BeO/helium, the conditions of conjugation of the heat fluxes and temperature equality are satisfied:

$$\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} = \lambda_j \frac{\partial T_j}{\partial n}, T_i = T_j, i = 1, 2 \text{ and } j = 2, 3 \quad (6)$$

Where n is normal to the interface.

The system of equations (1) with conditions (2)-(6) and empirical formulas for the thermophysical properties of UO_2, BeO, He was solved numerically using the COMSOL Multiphysics code.

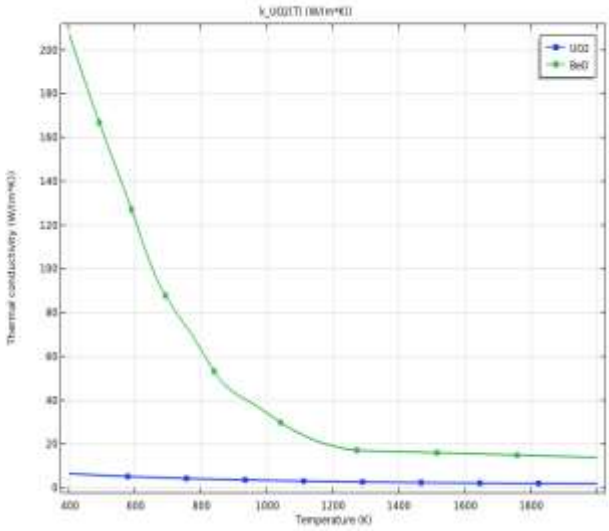


Fig. 2. Dependences of thermal conductivity of UO_2 and BeO on temperature [29].

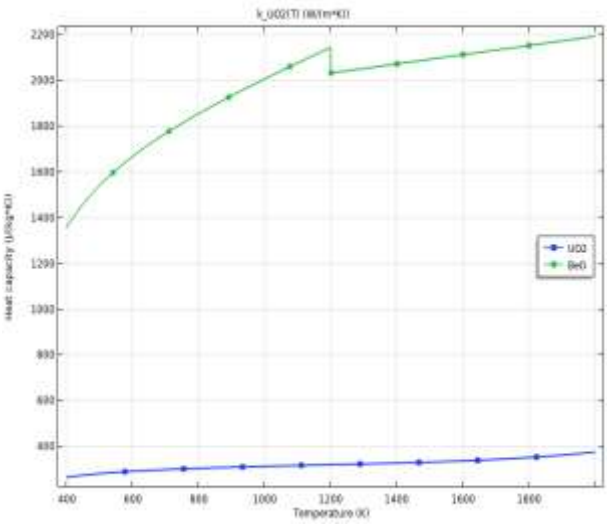


Fig. 3. Dependences of the heat capacity of UO_2 and BeO on temperature [29].

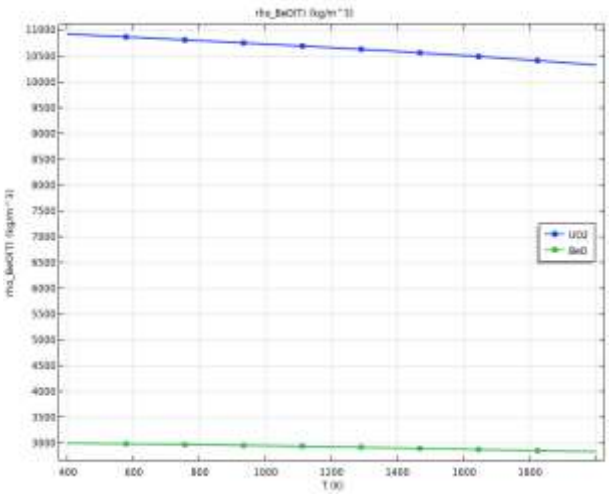


Fig. 4. Dependences of the density of UO_2 and BeO on temperature [29].

Comparative calculations with the data of other authors

To assess the correctness of the model and calculation methods, relative calculations with the data of other authors were carried out.

Fig. 5 shows comparisons of calculations with the data of [30] when the pellet consists only of UO_2 fuel. The calculations were carried out at two values of the heat flux density q_1 = 200 W/cm, 400 W/cm and other identical operating parameters [30].

At a heat flux density q_1 = 400 W/cm, the temperature in the core increases to 2360 K, and at q_1 = 200 W/cm – to 1340 K. The difference between the calculations at q_1 = 400 W/cm is 2.5%, and at q_1 = 200 W/cm the temperature calculations practically coincide (Fig. 5).

The next series of comparative calculations were carried out according to the article's data [27]. Table 1 shows operating parameters [27]: power source, gas pressure, coolant temperature, etc.

Fig. 6 shows the calculation of the temperature of a fuel pellet consisting only of UO_2. These temperature calculations [27] are designated as actual data in the helium zone and the centre of the tablet.

Figs. 7 and 8 show the calculations of the temperature of the "UO_2-BeO fuel sandwich" [27] when the BeO ceramics are located in the central part (c) and the middle part of the pellet (a). In the calculations, the BeO ceramics occupies 36.4 vol.% of the pellet volume. It also shows the calculated temperature [27], as actual data, in the helium zone and the centre of the pellet (Figs. 7 and 8).

It can be noted that our calculations of the "UO_2 - BeO fuel sandwich" in key areas of the pellet coincide with the actual data [27].

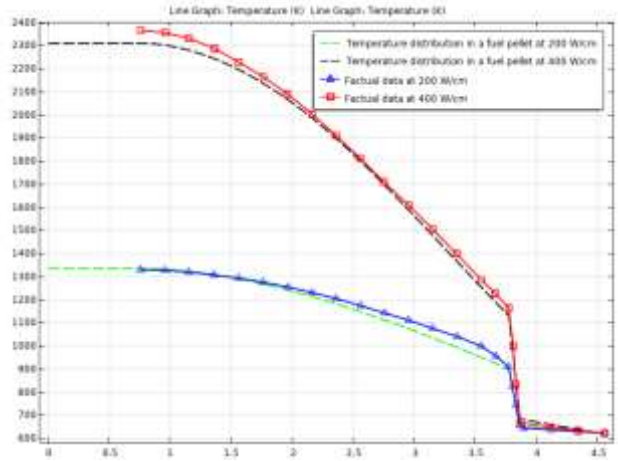


Fig. 5. Temperature distribution in the UO_2 fuel pellet

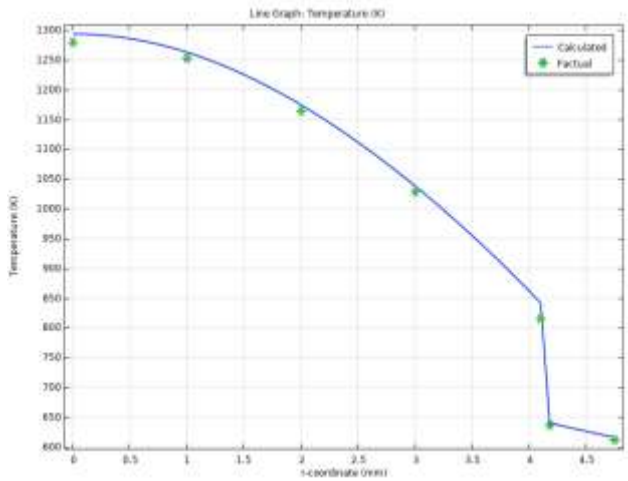


Fig. 6. Temperature distribution in the UO_2 fuel pellet

Table 1 - Operating parameters of the pellet calculations [27]

Linear average power (W/cm)	200
Coolant pressure (MPa)	15.5
Coolant temperature (K)	530
Coolant convection coefficient (W/m^2 K)	7500
Rod fill gas	Helium
Fill initial gas pressure (MPa)	2.0

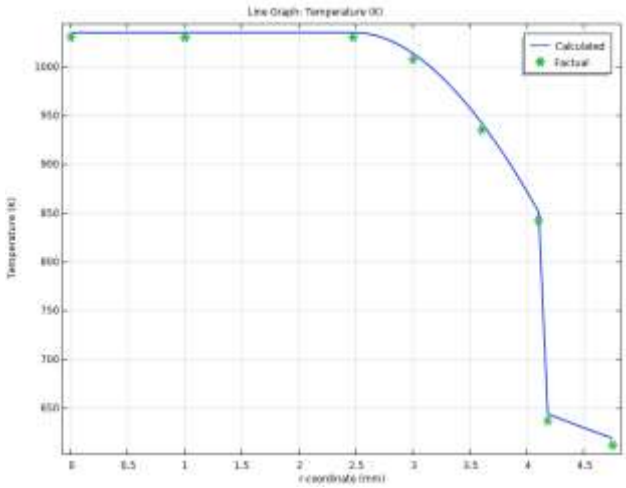


Fig. 7. Temperature distribution in the pellet "UO_2-ceramic BeO fuel sandwich" option (c) [27]

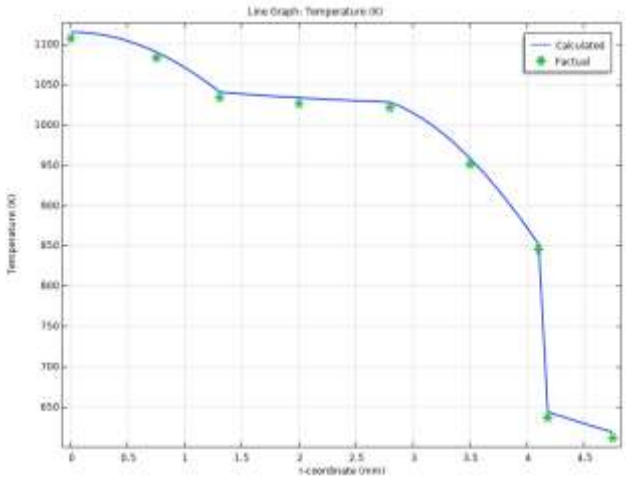


Fig. 8. Temperature distribution in the pellet "UO_2 fuel sandwich - BeO ceramic" option (a) [27]

Composite fuel consists of uniformly mixed particles of uranium dioxide UO_2 and beryllium oxide BeO. Fig. 9 shows the calculations of the temperature of the composite fuel 63.6 vol.% UO_2 and 36.4 vol.% BeO.

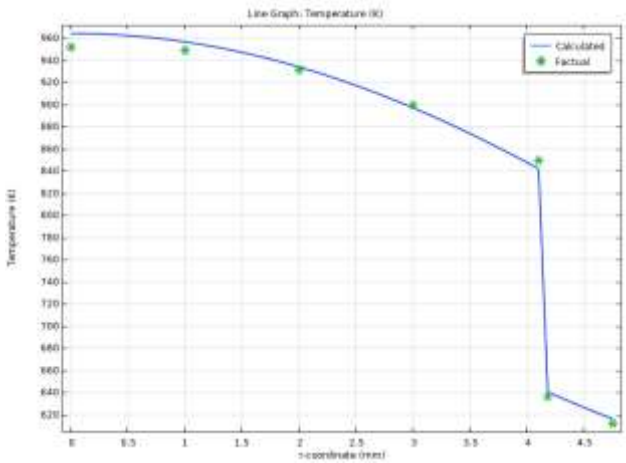


Fig. 9. Temperature distribution in a pellet of composite fuel UO_2-BeO [27]

Calculations show that when the fuel pellet consists only of uranium dioxide UO_2, the temperature in the core due to the release of energy reaches 1293.7 K (see Fig. 6). Radial temperature decreases to 841.6 K due to heat removal by highly heat-conducting helium. In the helium annular gap, the temperature drops to 640.1 K. Heat transfer through the zirconium cladding wall results in a coolant temperature of 615.8 K.

Calculations of the UO_2-BeO fuel sandwich pellet temperature show a decrease in the core to 1035.2 K (Fig. 7) and to 1115 K (Fig. 8).

Composite fuel calculations show that the core temperature drops to 964.5 K (Fig. 9).

As shown in Fig. 6-9, the calculated data agree with the actual calculation data [29]. The settlement agreement is no more than 2.5%.

Discussion of calculations of the "UO_2 fuel with BeO ceramics" pellet

The calculations were carried out by the pellet "UO_2 fuel – BeO ceramics" (Fig. 1). Such a design can be technologically advantageous for the manufacture of a tablet.

The operating parameters were selected in the same way as in Table 1 for ease of comparison with the results of [27].

Ceramics BeO occupies 36.4 vol.% of the pellet volume, and fuel UO_2 – 63.6 vol.%. Fig. 10 shows the temperature distribution along the radius of the pellet "UO_2 fuel with BeO ceramics".

The temperature in the zone of the BeO ceramics changes insignificantly. In the UO_2 energy release zone, the temperature rises from 865.1 to 1349.3 K (Fig. 10).

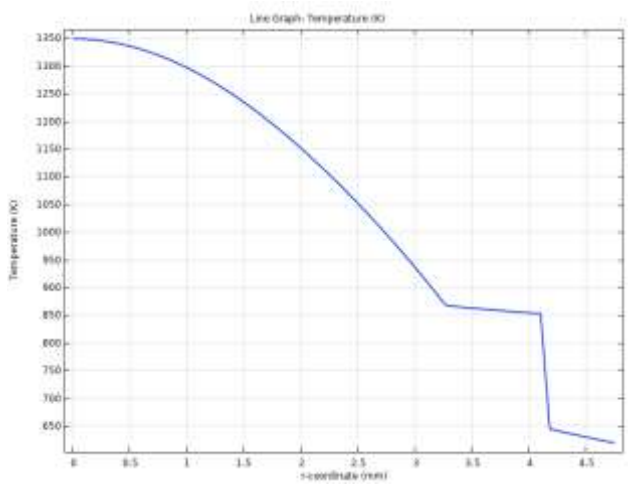


Fig. 10. Temperature distribution in the "UO_2 fuel with BeO ceramics" pellet

Calculations show that such a design of heat removal from the core turns out to be ineffective compared to the design of heat removal "UO_2-BeO fuel sandwich" [27].

Conclusions

Generalized heat conduction equations carry out modeling of heat transfer in a fuel element pellet with nonlinear coefficients of thermophysical properties UO_2, BeO, He.

Numerical calculations of the mathematical model were obtained using the COMSOL Multiphysics software code.

The validation of the mathematical model and the calculation method were compared with the calculations [27], [30]. The agreement of the calculated data expresses the correctness of the model and the calculation method.

Among the design of pellets "UO2-fuel with BeO-ceramics", the arrangement of the ceramics in the centre of the fuel pellet turned out to be effective. This result is consistent with the data [27].

In the pellet with the composite fuel "UO_2-BeO", the greatest temperature decrease was obtained, which shows that such a fuel is promising.

Acknowledgement. This work is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant #AP08855521) for 2020-2022.

Cite this article as: Zhapbasbayev U.K., Kudaibergen A.D. Modeling of heat transfer in a fuel pellet based on uranium dioxide and ceramics (beryllium oxide). *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021, Volume 3, Issue 318, pp. 81-89. https://doi.org/10.31643/2021/6445.31

Уран диоксиді мен керамика (бериллий оксиді) негізіндегі отын таблеткасындағы жылу тасымалдауды модельдеу

Жапбасбаев Ұ.Қ., Құдайберген А.Д.

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университеті, Алматы, Қазақстан

Мақала келді: *12 мамыр 2021*
Сараптамадан өтті: 26 маусым *2021*
Қабылданды: 09 *тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада "UO_2-BeO" таблеткасындағы жылу тасымалдаудың математикалық моделін есептеу нәтижелері келтірілген. Отын таблеткасы UO_2 уран диоксидінен және бериллий BeO керамикасынан тұрады. Жылу тасымалдауды модельдеу ауыспалы жылу физикалық қасиеттері бар жалпыланған жылу өткізгіштік теңдеулер жүйесімен жүзеге асырылады. Отын таблеткасындағы температуралық өрістің есептік деректері COMSOL Multiphysics бағдарламалық кодын пайдалана отырып алынды. Температураны есептеу нәтижелері басқа авторлардың деректерімен салыстырылды. Есептеу деректерінің келісімі COMSOL Multiphysics бағдарламалық кодының математикалық моделі мен алгоритмдерінің дұрыстығын көрсетеді. BeO бериллий оксиді керамикасының отын таблеткасында орналасуының әртүрлі нұсқалары қарастырылған. BeO керамикасы отын таблеткасының ортасында орналасқанда энергия шығару аймағында температураның айтарлықтай төмендегенін көрсетті. Есептеулер көрсеткендей, " UO_2-BeO " композициялық отыны жылу режимін реттеу үшін ең тиімді болып табылады.

Түйін сөздер: жылу тасымалдауды модельдеу, отын таблеткасы, уран диоксиді, бериллий оксидінің керамикасы.

Авторлар туралы ақпарат:

Жапбасбаев Ұзақ Қайрбекович — *Техника ғылымдарының докторы, профессор, «Энергетикадағы модельдеу» ғылыми-өндірістік зертханасының меңгерушісі, Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университеті, Алматы, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0001-5973-5149. Email: uzak.zh@mail.ru*

Құдайберген Азамат Доскелдіұлы — *Техника ғылымдарының магистрі, «Энергетикадағы модельдеу» ғылыми-өндірістік зертханасының ғылыми қызметкері, Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университеті, Алматы, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0003-1559-6348. Email: kudaibergen.azamatd28@gmail.com*

Моделирование теплопереноса в топливной таблетке на основе диоксида урана и керамики (оксид бериллия)

Жапбасбаев У.К., Кудайберген А.Д.

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Поступила: *12 мая 2021*
Рецензирование: *26 июля 2021*
Принята в печать: *09 августа 2021*

АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты расчетов математической модели теплопереноса в таблетке «UO_2-BeO». Топливная таблетка состоит из диоксида урана UO_2 и керамики оксида бериллия BeO. Моделирование теплопереноса проведено системой обобщенных уравнений теплопроводности с переменными теплофизическими свойствами. Расчетные данные температурного поля в топливной таблетке получены с использованием программного кода COMSOL Multiphysics. Результаты расчетов температуры были сравнены с данными других авторов. Согласие расчетных данных показывает корректность математической модели и алгоритмов программного кода COMSOL Multiphysics. Рассмотрены различные варианты расположения керамики оксида бериллия BeO в топливной таблетке. Расположение керамики BeO в центре топливной таблетки показало заметное снижение температуры в зоне энерговыделения. Расчеты показали, что композитное топливо «UO_2-BeO» является наиболее эффективным для регулирования теплового режима ТВЭЛа.

Ключевые слова: моделирование теплопереноса, топливная таблетка, диоксид урана, керамика оксида бериллия.

Информация об авторах:

Жапбасбаев Узак Каирбекович — *Доктор технических наук, профессор, заведующий научно-производственной лабораторией «Моделирование в энергетике», Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-5973-5149. Email: uzak.zh@mail.ru*

Кудайберген Азамат Доскелдыулы — *Магистр технических наук, научный сотрудник научно-производственной лаборатории «Моделирование в энергетике», Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-1559-6348. Email: kudaibergen.azamatd28@gmail.com*

Литература

[1] Accident tolerant fuel concepts for light water reactors: proceedings of a Technical Meeting held at Oak Ridge National Laboratories, United States of America, 13-16 October 2014 / International Atomic Energy Agency, 2016.
[2] H. Bailly, D. Menessier, C. Prunier. The Nuclear Fuel of Pressurized Water Reactors and Fast Reactors Design and Behaviour, Intercept Ltd, Hampshire, U.K. pp. 92–101 and pp. 369–375, 1999.
[3] Frost, B. R. T., Nuclear Fuel Elements: Design, Fabrication, Performance, Pergamon Press, NY. pp. 35–36, 50–70, 72, 177–190, 232, 1982.
[4] Belle J. 1961. Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, US AEC.
[5] Carbajo J., Gradyon L., Popov S., Ivanov V. A review of the thermophysical properties of MOX and UO_2 fuels // J. Nucl. Mater., 299 (2011), pp. 181-198.
[6] Revankar, S.T., Thermal Performance of Mixed Oxide Fuel for Advanced Nuclear Reactor, Proceedings of NHTC'01, ASME 35th National Heat Transfer Conference, Anaheim, Cal., June 10–12, 2001.
[7] Chen Z., Subhash G., Tulenko J.S. Spark plasma sintering of diamond-reinforced uranium dioxide composite fuel pellets // Nucl. Eng. Des., 294 (2015), pp. 52-59.
[8] Kuchibhotla, H.S. Enhanced Thermal Conductivity Oxide Fuels: Compatibility and Novel Fabrication Techniques Using BeO, MS Thesis, School of Nuclear Engineering, Purdue University, 2004.
[9] Fink J.K. Thermophysical properties of uranium dioxide // J. Nucl. Mater., 2000. Vol. 279 (1), pp. 1-18.
[10] Kim S.K., Ko W.I., Kim H.D, Revankar T.S., Zhou W., Jo D. Cost–benefit analysis of BeO–UO_2 nuclear fuel // Prog. Nucl. Energy, 52 (2010), pp. 813-821
[11] Liu R., Zhou W., Shen P., Prudil A., Chan P.K. Fully coupled multiphysics modeling of enhanced thermal conductivity UO_2-BeO fuel performance in a light water reactor // Nucl. Eng. Des., 295 (2015), pp. 511-523.
[12] Liu R., Prudil A., Zhou W., Chan P.K. Multiphysics coupled modeling of light water reactor fuel performance // Prog. Nucl. Energ., 91 (2016), pp. 38-48
[13] . Lucuta P.G, Matzke H., Hastings I.J. A pragmatic approach to modelling thermal conductivity of irradiated UO_2 fuel: review and recommendations // J. Nucl. Mater., 232 (2–3) (1996), pp. 166-180
[14] Revankar S.T., Latta R., and Solomon A.A. Thermal Modeling of the Ceramic Composite Fuel for Light Water Reactors // International topical meeting on nuclear reactor thermal hydraulics (Nureth 11), Avignon (France), 2-6 Oct 2005; Other Information: PBD: 2005.

[15] Geelhood K. J., Luscher W. G., Beyer C. E., and Cuta J. M., FRAPTRAN 1.4: A Computer Code for the Transient Analysis of Oxide Fuel Rods, vol. 1, Pacific Northwest National Laboratory, NUREG/CR-7023, PNNL-19400, 2011.
[16] Latta R., Revankar S. T., and Solomon A. A. Modeling and measurement of thermal properties of ceramic composite fuel for light water reactors// Heat Transfer Engineering, vol. 29, no. 4, pp. 357–365, 2008.
[17] McCoy K. and Mays C. Enhanced thermal conductivity oxide nuclear fuels by co-sintering with BeO: II. Fuel performance and neutronics // Journal of Nuclear Materials, vol. 375, no. 2, pp. 157–167, 2008.
[18] Revankar S. T. and Zhou W. Development and thermal characterization of enhanced thermal conductivity BeO-UO_2 fuel. Tech. Rep. PU/NE-09/1, Purdue University School of Nuclear Engineering, 2009.
[19] Sarma K. H., Fourcade J., Lee S.-G., and Solomon A. A. New processing methods to produce silicon carbide and beryllium oxide inert matrix and enhanced thermal conductivity oxide fuels // Journal of Nuclear Materials, vol. 352, no. 1–3, pp. 324–333, 2006.
[20] Chandramouli D. andRevankar S. T. Study of performances of UO_2-BeO composted fuel using FRAPTRAN, Purdue University School of Nuclear Engineering Report PU/NE-12-16, Purdue University School of Nuclear Engineering, 2012.
[21] Chandramouli D. and Revankar Sh.T. Development of Thermal Models and Analysis of UO_2-BeO Fuel during a Loss of Coolant Accident// International Journal of Nuclear Energy. 2014. Vol. 2014, pp. 1-9, Article ID 751070.
[22] Li D.S., H. Garmestani and J. Schwartz. Modeling thermal conductivity in UO_2 with BeO additions as a function of microstructure// Journal of Nuclear Materials 392 (2009): 22-27.
[23] Bai, X. M., Tonks, M. R., Zhang, Y., and Hales, J. D., Multiscale Modeling of Thermal Conductivity of High Burnup Structures in UO2 Fuels, Journal of Nuclear Materials, vol. 470, pp. 208–215, 2016.
[24] Burkes, D. E., Huber, T. K, and Casella, A. M., A Model to Predict Thermal Conductivity of Irradiated U–Mo Dispersion Fuel, Journal of Nuclear Materials, vol. 473, pp. 309–319, 2016.
[25] Roostaii, B., Kazeminejad, H., and Khakshournia, S., Influence of Porosity Formation on Irradiated UO_2 Fuel Thermal Conductivity at High Burnup, Journal of Nuclear Materials, vol. 479, pp. 374–381, 2016.
[26] Wei Zhou and Wenzhong Zhou. Thermophysical and Mechanical Analyses of UO_2-36.4vol % BeO Fuel Pellets with Zircaloy, SiC, and FeCrAl Claddings. Metals, 8, 65, (2018).
[27] R. Liu, W. Zhou. Multiphysics modeling of novel UO_2-BeO sandwich fuel performance in a light water reactor // Annals of Nuclear Energy. 2017. Vol. 109. pp. 298-309.
[28] Самойлов А.Г., Волков В.С., Солонин М.И. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 400 с.
[29] Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: Tutorial for students of specialty «Nuclear Power Plants» / Edited by Prof. P.L. Kirillov. Second revised and augmented edition. – Obninsk. 2006. 182 p.
[30] Хлунов А.В. Моделирование процессов и явлений в оксидном ядерном топливе при высоком выгорании. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. 2009. 26 с.

Reference

[1] Accident tolerant fuel concepts for light water reactors: proceedings of a Technical Meeting held at Oak Ridge National Laboratories, United States of America, 13-16 October 2014 / International Atomic Energy Agency, 2016. (in Eng).
[2] Bailly H., Menessier D., Prunier C. The Nuclear Fuel of Pressurized Water Reactors and Fast Reactors Design and Behaviour, Intercept Ltd, Hampshire, U.K. pp. 92–101 and pp. 369–375, 1999. (in Eng).
[3] Frost, B. R. T., Nuclear Fuel Elements: Design, Fabrication, Performance, Pergamon Press, NY. pp. 35–36, 50–70, 72, 177–190, 232, 1982. (in Eng).
[4] Belle J. 1961. Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, US AEC. (in Eng).
[5] Carbajo J., Gradyon L., Popov S., Ivanov V. A review of the thermophysical properties of MOX and UO_2 fuels // J. Nucl. Mater., 299 (2011), pp. 181-198. (in Eng).
[6] Revankar, S.T., Thermal Performance of Mixed Oxide Fuel for Advanced Nuclear Reactor, Proceedings of NHTC'01, ASME 35th National Heat Transfer Conference, Anaheim, Cal., June 10–12, 2001. (in Eng).
[7] Chen Z., Subhash G., Tulenko J.S. Spark plasma sintering of diamond-reinforced uranium dioxide composite fuel pellets // Nucl. Eng. Des., 294 (2015), pp. 52-59. (in Eng).
[8] Kuchibhotla, H.S. Enhanced Thermal Conductivity Oxide Fuels: Compatibility and Novel Fabrication Techniques Using BeO, MS Thesis, School of Nuclear Engineering, Purdue University, 2004. (in Eng).
[9] Fink J.K. Thermophysical properties of uranium dioxide // J. Nucl. Mater., 2000. Vol. 279 (1), pp. 1-18. (in Eng).
[10] Kim S.K., Ko W.I., Kim H.D., Revankar T.S., Zhou W., Jo D. Cost–benefit analysis of BeO–UO_2 nuclear fuel // Prog. Nucl. Energy, 52 (2010), pp. 813-821. (in Eng).
[11] Liu R., Zhou W., Shen P., Prudil A., Chan P.K. Fully coupled multiphysics modeling of enhanced thermal conductivity UO_2-BeO fuel performance in a light water reactor // Nucl. Eng. Des., 295 (2015), pp. 511-523. (in Eng).
[12] Liu R., Prudil A., Zhou W., Chan P.K. Multiphysics coupled modeling of light water reactor fuel performance // Prog. Nucl. Energ., 91 (2016), pp. 38-48. (in Eng).
[13] . Lucuta P.G, Matzke H., Hastings I.J. A pragmatic approach to modelling thermal conductivity of irradiated UO_2 fuel: review and recommendations // J. Nucl. Mater., 232 (2–3) (1996), pp. 166-180. (in Eng).
[14] Revankar S.T., Latta R., and Solomon A.A. Thermal Modeling of the Ceramic Composite Fuel for Light Water Reactors // International topical meeting on nuclear reactor thermal hydraulics (Nureth 11), Avignon (France), 2-6 Oct 2005; Other Information: PBD: 2005. (in Eng).

[15] Geelhood K. J., Luscher W. G., Beyer C. E., and Cuta J. M., FRAPTRAN 1.4: A Computer Code for the Transient Analysis of Oxide Fuel Rods, vol. 1, Pacific Northwest National Laboratory, NUREG/CR-7023, PNNL-19400, 2011. (in Eng).
[16] Latta R., Revankar S. T., and Solomon A. A. Modeling and measurement of thermal properties of ceramic composite fuel for light water reactors// Heat Transfer Engineering, vol. 29, no. 4, pp. 357–365, 2008. (in Eng).
[17] McCoy K. and Mays C. Enhanced thermal conductivity oxide nuclear fuels by co-sintering with BeO: II. Fuel performance and neutronics // Journal of Nuclear Materials, vol. 375, no. 2, pp. 157–167, 2008. (in Eng).
[18] Revankar S. T. and Zhou W. Development and thermal characterization of enhanced thermal conductivity BeO-UO_2 fuel. Tech. Rep. PU/NE-09/1, Purdue University School of Nuclear Engineering, 2009. (in Eng).
[19] Sarma K. H., Fourcade J., Lee S.-G., and Solomon A. A. New processing methods to produce silicon carbide and beryllium oxide inert matrix and enhanced thermal conductivity oxide fuels // Journal of Nuclear Materials, vol. 352, no. 1–3, pp. 324–333, 2006. (in Eng).
[20] Chandramouli D. and Revankar S. T. Study of performances of UO_2-BeO composted fuel using FRAPTRAN, Purdue University School of Nuclear Engineering Report PU/NE-12-16, Purdue University School of Nuclear Engineering, 2012. (in Eng).
[21] Chandramouli D. and Revankar Sh.T. Development of Thermal Models and Analysis of UO_2-BeO Fuel during a Loss of Coolant Accident// International Journal of Nuclear Energy. 2014. Vol. 2014, pp. 1-9, Article ID 751070. (in Eng).
[22] Li D.S., H. Garmestani and J. Schwartz. Modeling thermal conductivity in UO_2 with BeO additions as a function of microstructure// Journal of Nuclear Materials 392 (2009): 22-27. (in Eng).
[23] Bai, X. M., Tonks, M. R., Zhang, Y., and Hales, J. D., Multiscale Modeling of Thermal Conductivity of High Burnup Structures in UO2 Fuels, Journal of Nuclear Materials, vol. 470, pp. 208–215, 2016. (in Eng).
[24] Burkes, D. E., Huber, T. K, and Casella, A. M., A Model to Predict Thermal Conductivity of Irradiated U–Mo Dispersion Fuel, Journal of Nuclear Materials, vol. 473, pp. 309–319, 2016. (in Eng).
[25] Roostaii, B., Kazeminejad, H., and Khakshournia, S., Influence of Porosity Formation on Irradiated UO_2 Fuel Thermal Conductivity at High Burnup, Journal of Nuclear Materials, vol. 479, pp. 374–381, 2016. (in Eng).
[26] Wei Zhou and Wenzhong Zhou. Thermophysical and Mechanical Analyses of UO_2-36.4vol % BeO Fuel Pellets with Zircaloy, SiC, and FeCrAl Claddings. Metals, 8, 65, (2018). (in Eng).
[27] R. Liu, W. Zhou. Multiphysics modeling of novel UO_2-BeO sandwich fuel performance in a light water reactor // Annals of Nuclear Energy. 2017. Vol. 109. pp. 298-309. (in Eng).
[28] Samoilov A.G., Volkov V.S., Solonin M.I. Teplovydelyayushchiye elementy yadernykh reaktorov [Fuel elements of nuclear reactors]. Moscow: Energoatomizdat, 1996.400 p. (in Russ.).
[29] Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: Tutorial for students of specialty «Nuclear Power Plants» / Edited by Prof. P.L. Kirillov. Second revised and augmented edition. – Obninsk. 2006. 182 p. (in Eng).
[30] Khlunov A.V. Modelirovaniye protsessov i yavleniy v oksidnom yadernom toplive pri vysokom vygoranii [Modeling of processes and phenomena in oxide nuclear fuel at high burnup]. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences. 2009.26 p. (in Russ.).

Crossref
UDC 001.891. 573:032.5
DOI: 10.31643/2021/6445.32

creative commons

IRSTI 52.01.05

Mathematical model of coal self-heating in a stack

Akhmetov K.M., * Shaikhova G.S, Zhurov V.V., Khmyrova E.N., Yarullina A.R.

Karaganda technical university, Kazakhstan

** Corresponding author email: shaikxova_2011@mail.ru*

Received: *20 April 2021*
Peer reviewed: *23 June 2021*
Accepted: *11 August 2021*

ABSTRACT

The article presents a mathematical model of coal self-heating in the stack in which the heat exchange and gas exchange processes are described by a system of two non-linear differential equations of the second order with respect to the temperature *t* of coal self-heating and the volume fraction *C* of oxygen in the voids of the stack with boundary and initial conditions. The differential equations took into account that self-heating of coal in the stack and appearance of spontaneous combustion are observed in a relatively small layer adjacent to the surface of its contact with the air and called the zone of oxygen influence. In the mathematical model, the influence on the process of coal self-heating of parameter F- specific heat release power was taken into account, which in addition characterises the stability of coal during storage. When compiling the differential equations, such physical parameters as thermal conductivity, diffusion coefficient, specific heat capacity of coal in the stack, bulk density, thermal effect of oxidation, stack voidness, temperature coefficient of exponential growth of heat release power were also used. For numerical implementation of the mathematical model, dimensionless variables and criteria were introduced, which allowed us to apply the net method. Analysis of the obtained results allowed to get: change in the stack temperature profiles with time; change in the stack oxygen concentration profiles with time; influence on the stack temperature profile of the specific heat release power; influence on the stack temperature profile of the parameter characterizing exponential growth of heat release intensity with temperature increase. It has been determined that the dynamics of coal self-heating in the stack is mostly influenced by the Lykov criterion, proportional to the diffusion coefficient, and the Nusselt criterion related to the effective thermal conductivity and to the effective thermal diffusivity of coal. The obtained results suggest that self-heating in the stack is due on the one hand to intensive penetration of air oxygen and on the other hand to a weakened heat transfer. Self-heating and the transition of self-heating into ignition are associated with the occurrence of turbulent diffusion in the stack, arising from increased thermal blowing, whose impact can be enhanced by directing it perpendicular to the surface of the stack.

Keywords: self-ignition, stack, self-heating in the stack, heat and gas exchange processes, coal self-heating.

Information about authors:

Akhmetov Kabiden Mukataevich	*Candidate of Engineering Sciences, senior lecturer of Higher Mathematics department, Karaganda technical university, Kazakhstan, E-mail: akhmetov_kabiden@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2144-5602*
Shaikhova Gulnazira Serikovna	*Candidate of Engineering Sciences, acting associate professor of Higher Mathematics department, Karaganda technical university, Kazakhstan, E-mail: shaikxova_2011@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2036-3023*
Zhurov Vitaliy Vladimirovich	*Candidate of Engineering Sciences, acting associate professor of Higher Mathematics department, Karaganda technical university, Kazakhstan, E-mail: zhurvitv zhurvitv@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-4413-8584*
Khmyrova Yelena Nikolayevna	*Candidate of Engineering Sciences, acting associate professor of Surveying and Topography department, Karaganda technical university, Kazakhstan, E-mail: hmyrovae@mail.ru, , https://orcid.org/0000-0001-5763-327X*
Yarullina Alina Rashidovna	*Master of Sciences, assistant of Higher Mathematics department, Karaganda technical university, Kazakhstan, E-mail: linka14221@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6723-507X*

Introduction

The theory of heat and mass transfer considers a number of mathematical models in the form of ordinary differential equations and equations of mathematical physics derived from the laws of chemical kinetics, diffusion, filtration, convective motion, thermal conductivity, moisture exchange. These equations together with initial and boundary conditions, determining uniqueness of their solution, to a greater or lesser extent reflect those real physical conditions, under which the process

under study proceeds. This measure, obviously, depends on the number of considered factors and details in description of geometry and boundaries of the environment, in which the process is considered. The number of considered factors must be sufficient for the corresponding mathematical model to reflect essential regularities and features of the process; on the other hand, the number of considered factors must not be burdensome for the solution of the arising problem and visibility of the results of its solution. This last circumstance is associated with the so-called simplifying assumptions, which are accepted in the compilation of mathematical models and consist in neglecting some factors and circumstances, the influence of which on the studied process is either negligible or is such that it does not change the regularities of the process in principle.

Experimental part

Development of recommendations for preventing self-heating of coal in stacks requires the study of heat and gas exchange processes arising from the chemical reaction of coal oxidation, heat transfer, diffusion of oxygen and oxidation products.

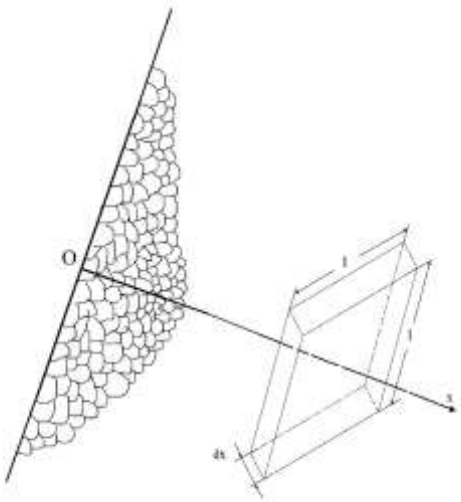


Figure 1 - Calculation diagram for the heat transfer equation

It is known [1, 2, 3], that self-heating of coal in the stack and occurrence of self-ignition is observed in a relatively small layer adjacent to the surface of its contact with the air, called the zone of oxygen influence. Based on the observed values of coal temperatures in the stack at great depths obtained in practice, it can be assumed that at a considerable distance from the surface of the stack the coal temperature is constant. It gives a reason to consider the fields of temperature and oxygen concentration in the stack as one-dimensional, depending only on the distance x from the surface of the stack, considered flat (Fig. 1). If we neglect the influence on the temperature and oxygen concentration in the zone of oxygen influence of the values of these values at sufficiently distant points, we will consider the stack to be unlimitedly extended in the direction perpendicular to the bounding surface under the above and some other natural simplifying assumptions.

The dynamics of the changes in the self-heating temperature *t* of the coal and the volume fraction *C* of oxygen in the stack cavities are described by a system of differential equations:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + C_y^{-1}\cdot\frac{C}{C_0}\Phi_0\exp[\delta(t-t_0)], \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{\Pi q}\rho\frac{C}{C_0}\Phi_0\exp[\delta(t-t_0)],$$

Here a, D are effective thermal diffusivity, diffusion coefficient respectively, $м^2/c$; C_y is specific heat capacity of the coal in the stack, $J/(kg\cdot K)$; ρ - bulk density of coal in the stack, kg/m^3; q - thermal effect of oxidation, J/m^2; П - stack voidness; Φ_0 - the specific heat release power corresponding to the initial temperature t_0 and oxygen concentration C_0, W/kg; δ is temperature coefficient of exponential growth of heat release power, K^{-1}. It is common to characterise the stability of coals during storage by value Φ, measured at temperature 70°C [2, 10]. This value is related to the oxygen sorption rate constant, known in the theory of self-ignition of industrial materials, by the simple combination of $= C\cdot u\ q$).

Assuming that at the initial moment τ=0 the temperature at all points in the stack is the same and equals t_0, we get the initial condition for the temperature

$$t/_{\tau=0} = t_0 \quad (2)$$

The boundary condition for temperature is naturally assumed to correspond to the free heat transfer between the stack surface and the environment:

$$\lambda\frac{\partial t}{\partial x} - \alpha(t-t_b)/_{x=0} = 0, \quad (3)$$

where λ is effective thermal conductivity of coal in the stack, $W\ /\ (m\cdot K)$, α is external heat transfer coefficient, $W/(m^2\cdot K)$.

The second boundary condition is:

$$t/_{x\to\infty} = t_0 \quad (4)$$

If the volume fraction of oxygen in the ambient air is C_0, the boundary condition for it is

$$C/_{x=0} = C_0 \quad (5)$$

As for the initial condition for the oxygen concentration, it would be obviously unnatural to suggest that it is the same at all distances from the surface of the stack at the initial moment of time. As the initial values of the oxygen volume fraction, we should obviously take those values that are established in the voids, at the initial temperature $t=t_0$. Such a stationary distribution is described, under the assumptions made earlier, by the differential equation derived from the second equation (1), if there will be assumed $t=t_0$, $\frac{\partial c}{\partial \tau}=0$;

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-\rho\Pi^{-1}\cdot Д^{-1}\cdot q^{-1}C\cdot C_0^{-1}\Phi_0=0$$

A bounded solution of the equation satisfying condition (5) is the function:

$$C(x)=C_0\exp[-\left(\rho\Phi_0\Pi^{-1}\cdot Д^{-1}\cdot q^{-1}\cdot C_0^{-1}\right)^{\frac{1}{2}}x\Big].$$

Thus, we obtain the initial condition for the oxygen volume fraction:

$$C/_{\tau=0}=C_0\exp[-\left(\rho\Phi_0\Pi^{-1}\cdot Д^{-1}\cdot q^{-1}\cdot C_0^{-1}\right)^{\frac{1}{2}}x\Big]. \qquad (6)$$

System (1) under conditions (2) - (6) is solved by the numerical net method.

When calculating the temperature and oxygen concentration fields in the stack using the developed programme, the following parameter values were recorded:

- initial temperature of coal in the stack $t_0=10^0C$;
- thermal conductivity of coal in the stack $\lambda=0{,}3\frac{\text{Вт}}{(m\cdot\text{К})}$;
- thermal diffusivity of coal in the stack $a=1{,}7\cdot10^{-7}\frac{m^2}{\text{с}}$;
- stack voidness П=0,2;
- stack density of coal $\rho_{\text{у}}=1200\ kg/m^3$;
- specific heat capacity $\text{C}_{\text{у}}=1400\ J/(kg\cdot K)$;
- thermal effect of oxidation $q=12{,}6\cdot10^6\frac{J}{m^3}$;
- (oxygen volume fraction) in the ambient air $C_0=0{,}2$.

The variables whose influence was studied varied in the following intervals:

- - ambient air temperature $t_{\text{в}}=15\div35^0\text{C}$;
- - specific heat release rate $\Phi_0=0{,}02-0{,}10\ W/kg$;

- exponential rate $\delta=0{,}04\div0{,}09\text{К}^{-1}$;
- diffusion coefficient $D=0{,}18\cdot10^{-4}-0{,}90\cdot10^{-4}\text{м}^2/\text{с}$;
- external heat transfer coefficient $\alpha=2{,}5\div250\ W/(m^2\cdot\text{К})$.

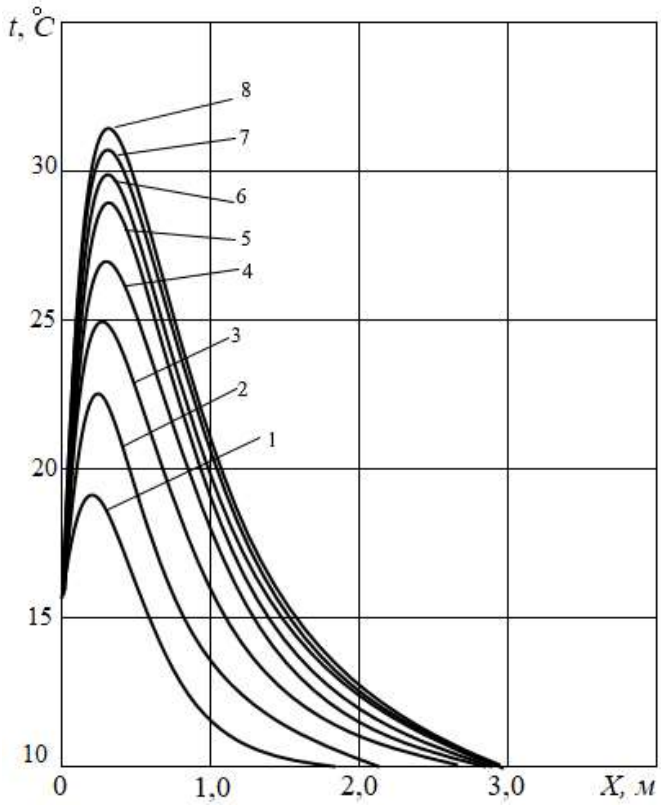


Figure 2.a - Changes in stack temperature profiles over time

Figure 2.a. shows changing in stack temperature profiles over time: 1,2,3,4,5,6,7,8 -$\tau=5,10,15,20,25,30,40,50\ day$.

Results and discussion

An analysis of the solutions obtained with the parameter values typical for brown and bituminous coals has shown that, in the presence of only molecular diffusion ($D\approx0{,}2\cdot10^{-1}m^2/s$) the self-heating intensity fades with time, after 30-40 days a stationary temperature field is established which remains practically unchanged over time. On fig.1a shows how the temperature profile in the stack changes every 5 days (Φ_0=0,06 W/kg, δ=0,06 K^{-1}, $t_{\text{в}}=15°\text{C}$).

While at the beginning of the process the maximum daily increase is 2K, after 15 days it is only 0.4K and on the 30th day it is less than 0.1K. During the last 30 days, the maximum temperature increases by no more than 2K. The temperature at other points in the stack changes even less. The maximum temperature is set at a distance of 0.4-0.5 m. As the heat release specific power Φ_0 and the temperature coefficient increases δ the stationary maximum temperature rises and shifts slightly towards the surface of the stack.

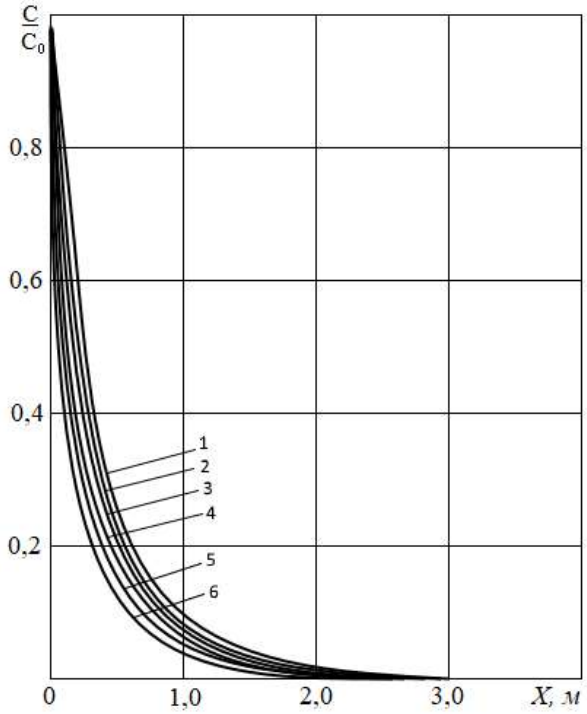


Figure 2.b - Change in stack oxygen concentration profiles

Figure 2.b. shows a change in stack oxygen concentration profiles over time: 1,2,3,4,5,6; $\tau = 5; 10; 15; 20; 25; 30$ day.

Similarly, a steady-state profile of oxygen concentration is established, characterised by a monotonic decrease with distance from the surface of the cluster (Fig. 2), where the profiles are shown for ease of comparison $\frac{C}{C_0}$ The boundary of the oxygen-affected zone is quite clear from the given profiles. From the given profiles the boundary of the oxygen influence zone is clearly visible, which in this case is located at a distance of 0.8 m from the surface (beyond this boundary the oxygen fraction does not exceed 1%).

The temperature profile in the stack is most strongly influenced by variations in the diffusion coefficient D, which is usually related to wind influence. Wind blowing on the stack surface leads to filtration flows, the influence of which on mass transfer can be accounted for by introducing the concept of turbulent diffusion. It is known [4, 8] that turbulent diffusion coefficient can exceed the molecular diffusion coefficient by tens and even hundreds times. When considering mass transfer in porous media it is reasonable to introduce an effective diffusion coefficient $Д_э$, determining the cumulative effect of molecular and turbulent diffusion.

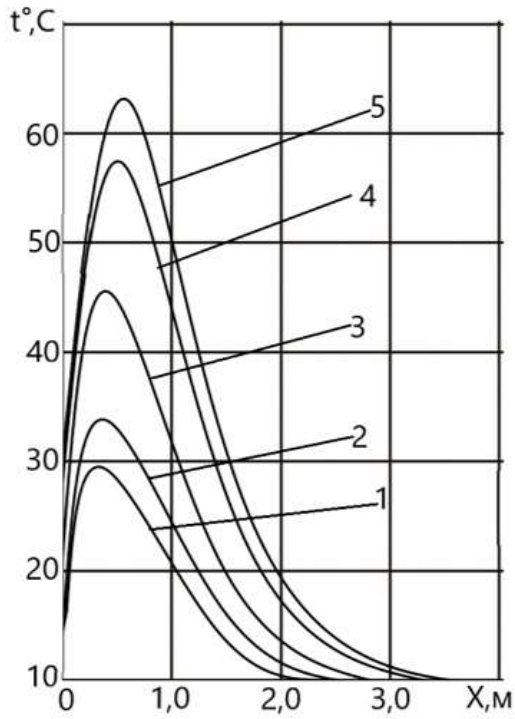


Figure 3 - Steady-state self-heating temperature profiles

Figure 3 is a steady-state self-heating temperature profiles at different diffusion coefficients: 1-5$D - 1{,}8, ; 3{,}6; 5{,}4; 7{,}2; ; 9 \cdot 10^{-4} m^2/s$. It shows the steady-state temperature profiles at different values of the diffusion coefficient. In calculating the curves, it is taken into account that wind blowing on the stack surface simultaneously with an increase in the diffusion coefficient leads to an increase in the α external heat transfer.

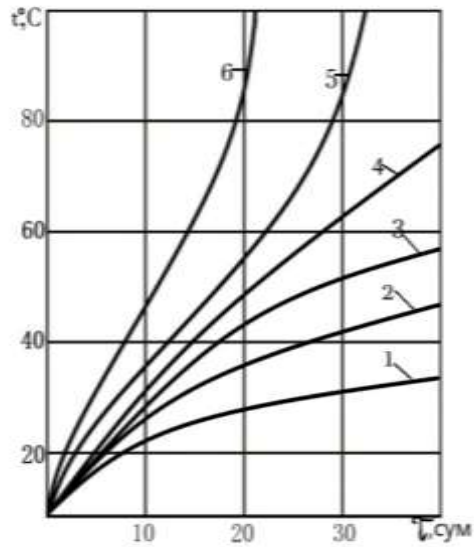


Figure 4 - Diagram of maximum self-heating temperature variation

Therefore, with an increase of diffusion coefficient by a factor of 2, 3, 4, 5 the external heat transfer coefficient (based on known empirical data [5, 7] increases by a factor of 5, 15, 40, 100 respectively. Despite such sharp increase of heat transfer, maximum temperature, as seen from figure, strongly increases with increase of diffusion coefficient.

1, 2, 3, 5- $D = 1{,}8; 5{,}4; 7{,}2; 9 \cdot 10^{-4}\, m^2/s$, at $\alpha = 2{,}5; 25; 125; 2{,}5 (W/m^2 \cdot К)$, $4 - D = 5{,}4 \cdot \frac{10^{-4}\, m^2}{с}$; $\alpha = 1{,}5\, W/m^2 \cdot К$, $6 - D = 1{,}5 \cdot \frac{10^{-4}\, m^2}{s}$; $\alpha = 2{,}5\, W/m^2 \cdot К$.

When the stack surface is exposed to wind, it is also possible that an increase in the effective diffusion coefficient occurs without a corresponding change in the external heat transfer coefficient. Some of the resulting graphs of the change in maximum self-heating temperature are shown in Figure 4. The figure shows that at $\alpha < 2{,}5 \frac{W}{m^2 \cdot К}$ and $D_e > 5{,}4 \cdot 10^{-4} (m^2/с)$ there is a progressive increase in temperature, which is known to be associated with the transition [6, 9] from self-heating to combustion.

Conclusions

The given results testify to the decisive influence of wind impact on self-ignition of coal in stacks and to the effectiveness of fire prevention measures based on preventing the penetration of air oxygen into the stack and enhancing heat transfer from its surface. This explains the measure known from practice consisting in orienting the long side of the stack along the heating of the prevailing wind.

Conflict of interests. On behalf of all authors, the correspondent author declares that there is no conflict of interests.

Cite this article as: Akhmetov K.M., Shaikhova G.S, Zhurov V.V., Khmyrova E.N., Yarullina A.R. Mathematical model of coal self-heating in a stack. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021, Volume 3, Issue 318, pp. 90-96. https://doi.org/10.31643/2021/6445.32

Штабельдегі көмірді өздігінен қыздырудың математикалық моделі

Ахметов К.М, Шаихова Г.С, Журов В.В, Хмырова Е. Н, Яруллина А.Р

Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды қаласы, Қазақстан

Мақала келді: *20 сәуір 2021*
Сараптамадан өтті: 23 маусым *2021*
Қабылданды: 11 *тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл мақалада шекаралық және бастапқы жағдайларда штабельдің қуыстарындағы оттегінің *C* көлемдік үлесі мен көмірдің өздігінен қызуының t температурасына қатысты жылу және газ алмасу процестері екінші ретті сызықты емес екі дифференциалдық теңдеулер жүйесімен сипатталатын көмірдің өздігінен қызуының математикалық моделі келтірілген. Дифференциалдық теңдеулерді құрастыру кезінде штабельдегі көмірдің өздігінен қызуы және өздігінен жанудың пайда болуы, оның ауамен жанасу бетіне жақын орналасқан және оттегінің әсер ету аймағы деп аталатын қатардың мөлшерімен салыстырғанда салыстырмалы түрде аз қабатта байқалатындығы ескеріледі. Бұл математикалық модельде құрастыру кезінде көмірдің орнықтылығын сипаттайтын *Ф* - жылу шығарудың меншікті қуаты параметрінің, көмірдің өзіндік қыздыру процесіне әсері ескерілді. Дифференциалдық теңдеулерді құрастыру кезінде температура мен өткізгіштік, диффузия коэффициенті, штабельдегі көмірдің меншікті жылу сыйымдылығы, сусымалы тығыздық, тотығудың жылу әсері, қатардың бос болуы, жылу шығару қуатының экспоненциалды өсуінің температуралық коэффициенті сияқты физикалық параметрлер қолданылды. Осы математикалық модельді іске асыру үшін өлшемсіз айнымалылар енгізілді, бұл тор әдісін қолдануға мүмкіндік береді. Алынған нәтижелерді талдау келесі нәтижелерді алуға мүмкіндік берді: уақыт өте келе температура профильдерінің өзгеруі; қатардағы оттегі концентрациясының профильдерінің уақыт өте келе өзгеруі; жылу шығарудың меншікті қуатының қатарындағы температура профиліне әсері, температураның жоғарылауымен жылу шығару қарқындылығының экспоненциялдық өсуін сипаттайтын параметрдің температура профиліне әсері. Лыковтың диффузия коэффициентіне пропорционалды критерийлері және Нуссельттің тиімді жылу өткізгіштігімен және көмірдің тиімді температуралық өткізгіштігімен байланысты критерийлері көмірдің өздігінен қызуының динамикасына ең көп әсер ететіні анықталды. Алынған нәтижелер қатардың өзіндік қызуы бір жағынан ауа оттегісінің қарқынды енуімен, ал екінші жағынан әлсіреген жылу қабылдағышқа байланысты деп айтуға мүмкіндік береді. Өзіндік қыздыру және өзіндік қыздырудың отқа ауысуы

жылу соққысының күшеюі кезінде пайда болатын турбулентті диффузияның пайда болуымен байланысты, оның әсері штабельдің бетіне перпендикуляр бағытта күшейуі мүмкін.

Түйін сөздер: өздігінен тұтану, штабель, штабельдегі өздігінен қызу, жылу алмасу және газ алмасу процестері, көмірдің өздігінен қызуы.

Авторлар туралы ақпарат:

Ахметов Қабиден Мұқатайұлы — *Техника ғылымдарының кандидаты, Қарағанды техникалық университетінің «Жоғары математика» кафедрасының доценті, Қарағанды қаласы, Қазақстан, E-mail: akhmetov_kabiden@mail.ru https://orcid.org/0000-0002-2144-5602*

Шаихова Гүлназира Серікқызы — *Техника ғылымдарының кандидаты, Қарағанды техникалық университетінің «Жоғары математика» кафедрасының доцентінің м.а Қарағанды қаласы, Қазақстан, Email: shaikxova_2011@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2036-3023*

Журов Виталий Владимирович — *Техника ғылымдарының кандидаты, Қарағанды техникалық университетінің «Жоғары математика» кафедрасының доценті Қарағанды қаласы. Қазақстан, Email: zhurvitv@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-4413-8584*

Хмырова Елена Николаевна — *Техника ғылымдарының кандидаты, Қарағанды техникалық университетінің доценті Қарағанды қаласы, Қазақстан, Email: hmyrovae@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5763-327X*

Яруллина Алина Рашидовна — *Қарағанды техникалық университетінің «Жоғары математика» кафедрасының ассистенті, Қарағанды қаласы, Қазақстан, Email: linka14221@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6723-507X*

Математическая модель самонагревания угля в штабеле

Ахметов К.М, Шаихова Г.С, Журов В.В, Хмырова Е. Н, Яруллина А.Р

Карагандинский технический университет, Казахстан

Поступила: *20 апреля 2021*
Рецензирование: *23 июля 2021*
Принята в печать: *11 августа 2021*

АННОТАЦИЯ

В данной статье приводится математическая модель самонагревания угля в штабеле, в которой теплообменные и газообменные процессы описаны системой двух нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка отнсительно температуры *t* самонагревания угля и объемной доли *C* кислорода в пустотах штабеля с граничными и начальными условиями. При составлении дифференциальных уравнений учитывалось, что самонагревание угля в штабеле и возникновение очагов самовозгорания наблюдается в сравнительно небольшом по сравнению с размерами штабеля слое, примыкающем к поверхности его соприкосновения с воздухом и называемом зоной кислородного влияния. В данной математической модели учитывалось влияние на процесс самонагревания угля параметра Ф-удельной мощности тепловыделения, которая к тому же характеризует устойчивость угля при хранении. При составлении дифференциальных уравнений использовались также такие физические параметры как температуро-проводность, коэффициент диффузии, удельная теплоемкость угля в штабеле, насыпная плотность, тепловой эффект окисления, пустотность штабеля, температурный коэфициент экспоненциального роста мощности тепловыделения. Для численной реализации данной математической модели были введены безразмерные переменные и критерии, что позволило применить метод сеток. Анализ полученных результатов позволил получить: изменение профилей температуры в штабеле со временем; изменение профилей концентрации кислорода в штабеле со временем; влияние на профиль температуры в штабеле удельной мощности тепловыделения; влияние на профиль температуры в штабеле параметра, характеризующего экспоненциальный рост интенсивности тепловыделения с ростом температуры. Установлено, что наибольшое влияние на динамику самонагревания угля в штабеле оказывают критерий Лыкова, пропорциональный коэффициенту диффузии, и критерий Нуссельта, связанный с эффективной теплопроводностью и с эффективной температуропроводностью угля. Полученные результаты позволяют утверждать, что самонагревание в штабеле связано с одной стороны интенсивным проникновением кислорода воздуха, а с другой стороны – ослабленным теплоотводом. Самонагревание и переход самонагревания в возгорание связано с возникновением в штабеле турбулентной диффузии, возникающей при усилении теплового обдува, влияние которого может быть усилено при направленности перпендикулярно к поверхности штабеля.

Ключевые слова: самовозгорания, штабель, самонагревание в штабеле, теплообменные и газообменные процессы, самонагревания угля.

Информация об авторах:

Ахметов Кабиден Мукатаевич — *Кандидат технических наук, доцент кафедры «Высшая математика», Карагандинский технический университет, Казахстан, E-mail: akhmetov_kabiden@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2144-5602*

Шаихова Гульназира Сериковна — *Кандидат технических наук, и.о.доцента кафедры «Высшая математика», Карагандинский технический университет, Казахстан, E-mail: shaikxova_2011@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-*

	2036-3023
Журов Виталий Владимироович	*Кандидат технических наук, доцент кафедры «Высшая математика», Карагандинский технический университет, Казахстан, E-mail: zhurvitv zhurvitv@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-4413-8584*
Хмырова Елена Николаевна	*Кандидат технических наук, доцент кафедры «МД иГ», Карагандинский технический университет, Казахстан, E-mail: linka14221 hmyrovae@mail.ru, , https://orcid.org/0000-0001-5763-327X*
Яруллина Алина Рашидовна	*Ассистент кафедры «Высшая математика», Карагандинский технический университет, Казахстан, E-mail: linka14221 linka14221@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6723-507X*

Литература

[1] Хрисанфова А.И., Литвинов В.Л., Технология хранения углей и мероприятия по сокращению потерь топлива. - М.: *Недра*, 1970. – 288 с.

[2] Бабкин Р.Л. Хранение угля и торфа на электростанциях. - М.: Энергоиздат, 1982. – 164 с.

[3] Калиткин Н.И. Численные методы. –Спб.: Изд. БХВ-Петербург, 2014. -592 с.

[4] Лыков А.В.Теория теплопроводности. -М.: Высшая школа, 1967. -599 с.

[5] Лыков А.В. Тепломассообмен (справочник). - М.: *Энергия*, 1972. – 560 с.

[6] Глузберг Е.И. Теоретические основы прогноза и профилактики эндогенных пожаров. - М.: *Недре*, 1986. – 159 с.

[7] Suleimenov N.V, Shapalov Sh. K, Khodzhaev ev R.R, Shaikhova G.S. (2020). Computerized Analytical Systemfor Assessing Fireand EnvironmentalSafety of Mines in the Karaganla Coal Basin International Jornal of Engineering Researchand Technology, Volume 13, Number 6

[8] Шаихова Г. С, Адилбек 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

[9] Shaikhova.G. S. Explanation of the Cluster Structures Melting Mechanism and Their Influence on the Molten State's Physical and Chemical Nature. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2021. №1(316), pp. 62-68. https://doi.org/10.31643/2021/6445.08

[10] Кажикенова С. Ш. Мониторинг качественных и количественных показателей технологических схем производства меди на предприятиях Казахстана // *Комплексное использование минерального сырья*. № 1 (312), 2020 стр. 79-86. https://doi.org/10.31643/2020/6445.10.

Reference

[1] Hrisanfova A.I., Litvinov V.L., Tekhnologiya hraneniya uglej i meropriyatiya po sokrashcheniyu poter' topliva. - M.: *Nedra*, 1970. – 288p. (In Rus.).

[2] Babkin R.L. Khranenie uglya i torfa na elektrostanciyakh. - M.: *Energoizdat*, 1982. – 164p. (In Rus.).

[3] Kalitkin N.I. Chislennye metody. –Spb.: Izd. BHV-Peterburg, 2014. -592 p. (In Rus.).

[4] Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti. -M.: Vysshaya shkola, 1967.-599 p. (In Rus.).

[5] Lykov A.V. Teplomassoobmen (spravochnik). - M.: *Energiya*, 1972. – 560 p. (In Rus.).

[6] Gluzberg E.I. Teoreticheskie osnovy prognoza i profilaktiki endogennykh pozharov. - M.: *Nedre*, 1986. – 159p. (In Rus.).

[7] Suleimenov N. V., Shapalov Sh. K., Khodzhaev R.R., Shaikhova G.S. (2020). Computerized Analytical System for Assessing Fireand Environmental Safety of Mines in the Karaganla Coal Basin. *International Jornal of Engineering Researchand Technology*, Volume 13, Number 6. (In Eng.).

[8] Shaikhova G. S, Adilbek N, Akhmetov K. M, Zhurov V. B, Shegebayeva G. E. Rettelmegen jüyelerdegi korrelyacïya [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

[9] Shaikhova.G. S. Explanation of the Cluster Structures Melting Mechanism and Their Influence on the Molten State's Physical and Chemical Nature. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2021. №1(316), pp. 62-68. (In Eng.). https://doi.org/10.31643/2021/6445.08

[10] Kazhikenova S. Sh. Monitoring kachestvennykh i kolichestvennykh pokazateley tekhnologicheskikh skhem proizvodstva medi na predpriyatiyakh Kazakhstana [Monitoring of qualitative and quantitative indicators technological schemes for the production of copper at the enterprises of Kazakhstan] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. No. 1 (312), 2020 pp. 79-86. (In Russian). https://doi.org/10.31643/2020/6445.10.

Crossref
ӘОЖ 669.292.2
DOI: 10.31643/2021/6445.33

creative commons

ҒТАМР 53.37.91, 31.15.3

Recovery of niobium from wastes generated in titanium production by cation exchange sorbents

[1]Baigenzhenov O. S., [1]Toishybek A. M., [1*]Khabiyev A. T., [2] Aimbetova I.O., [3]Dagubayeva A.T.

[1] Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
[2] Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University
[3] RSE «National Center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan»

** Corresponding author email: a.khabiyev@satbayev.university*

Received: *25 May 2021*
Peer reviewed: *14 July 2021*
Accepted: *17 August 2021*

ABSTRACT
This article presents the technology of niobium recovery by processing of chloride residues generated during the chlorination of titanium slags. For waste processing, a two-stage leaching technology is proposed. Water is used at the first stage of leaching and hydrochloric acid 4.0 M is used at the second stage. For the purpose of sorption of niobium from the solution composition obtained during leaching, cation-exchange sorbents Purolite-C104 and KU-2-8 H were used. By the usage of Purolite-C104 ion exchange resin the sorption efficiency of niobium from a solution with a concentration of 2 g/l was about 71.0 % (0.071 g/g) in 3.5 hours, while for KU-2-8 H ion exchange resin, sorption efficiency was about 89.0 % (0.089 g/g).

Keywords: chloride wastes, leaching, niobium sorption, cation exchange sorbents.

Information about authors:

Baigenzhenov Omirserik Sabyrzhanovich	*Doctor Ph.D., Assoc. Professor. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, Republic of Kazakhstan* https://orcid.org/0000-0001-5803-7680*. E-mail:* o.baigenzhenov@satbayev.university
Toishybek Azamat Magauiyauly	*Ph.D. student. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, Republic of Kazakhstan,* https://orcid.org/0000-0002-7431-0103 . *E-mail:* A.Toishybek@stud.satbayev.university
Khabiyev 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, Republic of Kazakhstan,* https://orcid.org/0000-0001-9397-2367. *E-mail:* a.khabiyev@satbayev.university
Aimbetova Indira Orazgaliyevna	Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the International Kazakh-Turkish University named after Khoja Ahmed Yasawi, Turkestan, Kazakhstan, 0000-0002-9060-0813, *E-mail: science@ayu.edu.kz*
Dagubayeva Assel Toktarovna	*Master of Technical Sciences, junior researcher, RSE «National Center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan», Almaty, Republic of Kazakhstan, https://orcid.org/0000-0002-2675-0577. E-mail:* omir_asel_88@mail.ru

Титан өндірісінің қалдықтарынан ниобийді катион алмасушы сорбенттер көмегімен бөліп алу

[1]Байгенженов О.С., [1]Тойшыбек А.М., [1*]Хабиев А.Т., [2] Аймбетова И.О., [3]Дагубаева А.Т.

[1] Сәтбаев Университет, Алматы, Қазақстан
[2] Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті
[3] Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу ұлттық орталығы РМК, Алматы, Қазақстан

** Автордың электрондық поштасы: a.khabiyev@satbayev.university*

Алынған: *25 мамыр 2021*
Сараптама жасалды: *14 шілде 2021*
Қабылданған: *17 тамыз 2021*

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада титан шлактарын хлорлау процесінде түзілетін хлорлық қалдықтарды өңдеу арқылы ниобий концентратын алу технологиясы сипатталған. Қалдықтарды өңдеу үшін екі сатылы шаймалау технологиясы ұсынылады, шаймалаудың бірінші сатысында су қолданылса, екінші сатыда 4,0 М тұз қышқылы қолданылады. Шаймалау процесінде алынған ерітінді құрамынан ниобийді сорбциялау мақсатында Purolite-C104 және KU-2-8 Н катион алмасушы сорбенттері қолданылды. Purolite-C104 ион алмасу шайырын қолдану кезінде 2 г/л концентрациялы ерітіндіден ниобий сорбциясының көрсеткіші 3,5 сағатта 71,0 % (0,071 г/г) шамасында болса, KU-2-8 Н ион алмасу шайыры қолданылғанда бұл көрсеткіш 89.0 % (0.089 г/г) шамасында болды.

Түйін сөздер: хлоридті қалдықтар, шаймалау, ниобий сорбциясы, катион алмасу сорбенттері.

Авторлар туралы ақпарат:

Байгенженов Өмірсерік Сабыржанұлы — *Doctor Ph.D., қауымд.проф. «Сәтбаев университеті», «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы, Қазақстан Республикасы,* https://orcid.org/0000-0001-5803-7680*. E-mail:* o.baigenzhenov@satbayev.university

Тойшыбек Азамат Мағауияұлы — *Ph. D. докторант, «Сәтбаев университеті», «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы, Қазақстан Республикасы,* https://orcid.org/0000-0002-7431-0103 . *E-mail:* A.Toishybek@stud.satbayev.university

Хабиев Алибек Талғатбекұлы — *Doctor Ph.D., қауымд.проф. «Сәтбаев университеті», «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы, Қазақстан Республикасы,* https://orcid.org/0000-0001-9397-2367 . *E-mail:* a.khabiyev@satbayev.university

Аимбетова Индира Оразгалиевна — *Техника ғылымдарының кандидаты, Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университетінің ассоц.профессоры, Түркістан, Қазақстан,* 0000-0002-9060-0813, *E-mail: science@ayu.edu.kz*

Дагубаева Асел Токтаровна — *Техника ғылымдарының магистрі, «Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы» РМК, кіші ғылыми қызметкер, Алматы, Қазақстан Республикасы, https://orcid.org/0000-0002-2675-0577 . E-mail: omir_asel_88@mail.ru*

Кіріспе

Ниобий - жер қыртысындағы массасы $2{\cdot}10^{-3}$ % құрайтын, балқу температурасы жоғары металл [1, 2]. Әлемдегі өндірілетін ниобийдің 90 %-ға жуығы болат өндірісі үшін пайдаланылады. Сонымен қатар, ниобийді ракета құрастыру, ғарыш және әуе техникаларында, атом энергетикасында, радиотехникада, электроникада және химиялық өндірісте кеңінен пайдаланады.

Ниобийдің 150-ден астам минералдары белгілі. Ниобий металының маңызды ерекшілігі – физика-химиялық қасиеті титанға жақындығы және титанмен гетероваленттi изоморфизмге қабілеттілігі болып табылады. Бұл титанмен бірге кездесетін ниобий минералдарының түзілуіне, сонымен қатар титан минералдарында ниобий қоспаларының пайда болуына себеп болады. Техникалық-әдеби деректерге сәйкес, ниобий өндірісіне экономикалық тиімді болып саналатын тек екі минералдық топ бар, олар титанониобаттар танталониобаттар) [2, 3]. Сол себепті, титан минералдары және титан өндірісінің қалдықтары ниобий өндірісінің негізгі шикізат көздерінің бірі болып табылады [3, 4, 5].

Қазақстанда титан концентраттарын өңдеу үшін магний термиялық тотықсыздандыруға негізделген Кроль әдісі қолданылады. Аталған әдісті қолдану барысында көп мөлшерде қалдық түзіледі, титанның 1 тоннасын өндіру барысында шамамен 2 тоннадай хлоридті қалдықтар түзіледі. Осыған байланысты, хлорид қалдықтарын залалсыздандыру қажеттілігі туындайды [6,7]. Әртүрлі хлоридтік қалдықтар (пайдаланылған электролиттер, балқымалар, шламдар) қалдықтар полигонына лақтырылып, шикізат ретінде қолданылмайтындықтан қоршаған ортаға зиянын тигізеді. Бұл қалдықтардың зиянын нақтырақ түсіндіру үшін келесідей мысал келтіруге болады: титан хлораторларының қалдықтық балқымаларының сумен қатынасы 1:2 мөлшерінде шаймалағанның өзінде алынатын ерітіндінің pH-ы 1.0-1.2 мөлшеріндегі қышқыл ерітінділер алынады. Осыдан кейін-ақ табиғи жағдайда мыңдаған тонна қалдықтардың үстіне жауатын жаңбыр мен қар суларының әсерінен түзілетін қышқыл ерітінділердің зиянын шамалауға болады.

Титан өнеркәсібінің қалдықтарын кешенді қайта өңдеу мәселесі – ұзақ уақыттан

бері талқыланып келеді. Қалдықтарды ниобий өндірісінің шикізаты ретінде пайдалану бағыты үлкен қызығушылық тудырады. Себебі, құрамында ниобийдің жеткілікті мөлшері бар титан өндірісінің қалдықтары беттік қабатта кездеседі және суда жақсы ериді. Аталған маңызды сипаттамалар өндірістің өзіндік құнының төмендеуіне әкеледі. Осыған байланысты титан - өндірісінің қалдықтарын

қайта өңдеу - перспективті және өзекті бағыт болып табылады.

Ниобийді өндіру процесінде тұндыру [8] және экстракциялау әдістері қолданылады [9, 10]. Бірақ, ниобийді шаймалау процесінің ерітінділерінен тұндыру және экстракциялау әдістері арқылы бөліп алу қымбат және тиімсіз әдістер. Сондықтан, ниобийді ерітінділерден сорбция әдісімен бөліп алу процесі - басқа әдістермен салыстырғанда үлкен маңызға ие.

Ионалмасу процестерінің арзандығы, селективтілігі [11], сияқты артықшылықтарына байланысты ол ниобийді бөліп алу үшін қолайлы әдіс болып саналады. Ион алмасу процестерін экстракциямен салыстырғанда фазалардың бөліну барысында ешқандай қиындықтар болмайтындықтан және үшінші фаза түзілмейтін артықшылықтарына байланысты ерітіндідегі концентрациясы төмен металдарды бөліп алу үшін өте тиімді әдіс болып есептеледі. Сорбциялық процестердің аталған артықшылықтарына байланысты, әдісті титан өндірісінің қалдықтарынан ниобий өндіру мақсатында зерттеу қажеттілігі туындайды.

Ниобийді сорбциялау бойынша жүргізілген көптеген зерттеу жұмыстарының басым бөлігінде модельдік ерітінділер қолданылады [12]. Сондықтан, ондай зерттеулердің көпшілігі өндірісте шектеулі қолданылады, себебі өндірісте алынған шаймалау процесінің ерітінділері құрамы бойынша күрделі және бірнеше металл иондары мен басқа ластаушы заттардан тұрады. Сол себептен ниобийді алу үшін сорбциялық процестің қолданылу аясын көрсету мақсатында, нақты шаймалау ерітінділерін қолдануға қатысты зерттеулер жүргізу қажет. Туындаған осындай қажеттіліктерге байланысты, титан өндірісінің қалдықтарынан ниобийді катион алмасушы сорбенттермен сорбциялау қарастырылып, зерттелетін сорбенттер ретінде Purolite-C104 және KU-2-8 ион алмасу сорбенттері таңдалды. Процеске әсер ететін ерітінді концентрациясы мен уақыт сияқты әртүрлі жүйелік параметрлердің әсері зерттеліп, нәтижелері талқыланды.

Қолданылған материалдар

Зерттеу жұмыстарында ниобийдің шикізаты ретінде титан өндірісінің қалдықтық балқымалары қолданылды. Қалдықтық материалдар құрамындағы компоненттердің басым бөлігі хлоридтік формада кездеседі. Шаймалау процесінің алдында таңдалған сынамаға химиялық талдау жұмыстары жүргізіліп құрамындағы металл-элементтердің пайыздық мөлшері анықталды. Химиялық талдау жұмыстарының нәтижесі төмендегі 1-кестеде көрсетілген. Қалдық құрамындағы негізгі элементтер ретінде натрий, калий, көміртегі, темір және кремнийді атауға болады. Бастапқы қалдық құрамындағы ниобий мөлшері 0.009 %-ды құрады.

Шаймалау және сорбция процестерінен кейін алынған ерітінділер құрамындағы ниобий концентрациясы «КазФерроСталь» ЖШС-де қолданылатын, элементтерді талдауға арналған iCAP 7000 Series ICP спектрометрі арқылы талданды.

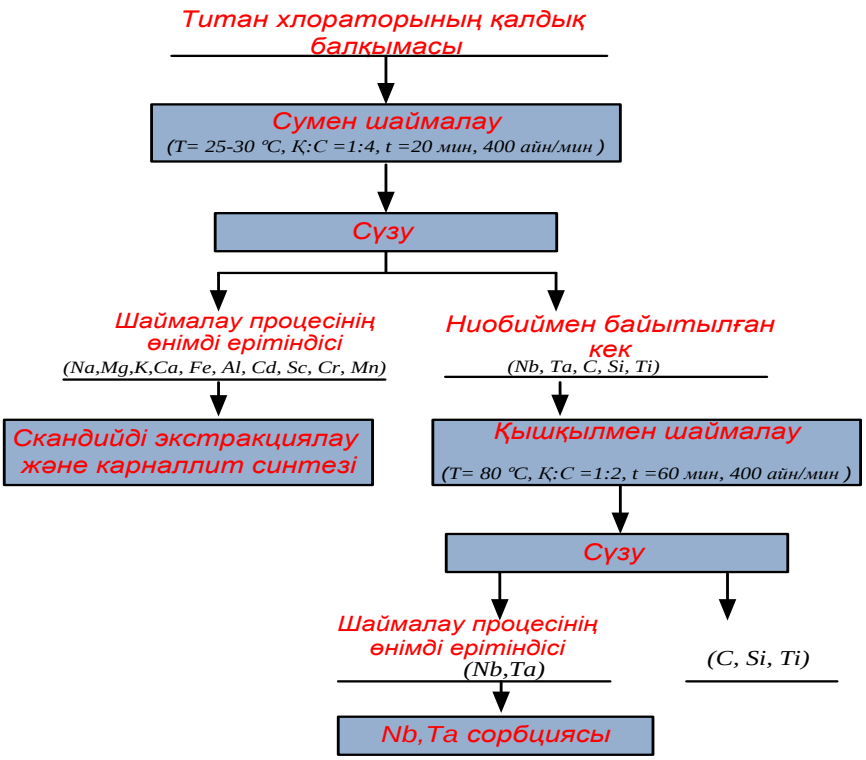
Шаймалау процесінің ерітіндісінен ниобийді сорбциялау үшін KU-2-8 H және Purolite-C104 катион алмасушы сорбенттер қолданылды. Ион алмасу шайырларының физика-химиялық қасиеттері мен сипаттамалары 2-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 1 - Титан қалдықтарының химиялық құрамы

№	Элемент	Құрамы,%	№	Элемент	Құрамы,%	№	Элемент	Құрамы, %
1	Nb	0.009	6	K	10.7	11	Mn	1.80
2	Ta	0.001	7	Mg	4.61	12	Al	0.71
3	Ti	1.85	8	C	6.53	13	Cr	1.62
4	Fe	7.42	9	Si	5.18	14	Sc	0.014
5	Na	19.1	10	Ca	0.85	15	Cd	1.12

Кесте 2 - Ион алмасу шайырларының физико-химиялық қасиеттері мен сипаттамалары

Ион алмастырғыш шайырдың атауы	Түрі	Орташа өлшемі, мм	Матрица	Бөлшектің тығыздығы, г/мл	Сыйымдылығы, экв/л
Purolite-C104	Макрокеуекті әлсіз негіздік катионалмастырғыш	0.6 – 0.85	Стирол-дивинилбензол сополимері	1.04	1.30
KU-2-8 H	Макрокеуекті күшті негіздік катионалмастырғыш	0.315 – 1.25	Стирол-дивинилбензол сополимері	0.75-0.8	1.9



Сурет 1 - Екі сатылы сумен шаймалау процесінің технологиялық сұлбасы

Өнімдік шаймалау ерітіндісін дайындау

Құрамында ниобий бар ерітіндіні дайындау үшін екі сатылы шаймалау процесі жүргізілді. Екі сатылы шаймалаудың технологиялық сұлбасы 1-ші суретте көрсетілген. Бірінші сатыда (> 0,5 мм) өлшемге дейін ұсақталған титан хлораторларының қалдықтық балқымаларының сынамалары (100г) сумен шаймаланды. Шаймалау тәжірибелері 500 мл асты дөңгелек колбаларда жүргізілді. Шаймалау процесі 25ºС-та, Қ:С қатынасы 1:4 мөлшерінде және араластыру жылдамдығы 400 айн/мин кезінде жүргізілді.

Сумен шаймалау процесінен кейін, шаймалау ерітіндісі мен ниобийге бай қалдықты бөліп алу үшін пульпаны сүзу процесіне жібердік. Алынған шаймалау ерітіндісі скандий және карналлит алу процесстеріне жіберілді. Ерімеген кек құрамынан қышқыл қалдығын жою үшін дистилденген сумен шайып, кептіріп, массасын анықтағаннан кейін ары қарай екінші сатыда қышқылмен шаймалау процесіне жіберілді. Екінші сатыдағы қышқылдық шаймалау кезінде тұз қышқылының концентрациясы 4,0 моль/л болды. Шаймалау *аналитикалық таза* тұз қышқылымен және дистелденген суды қолдану арқылы жүзеге асырылды.

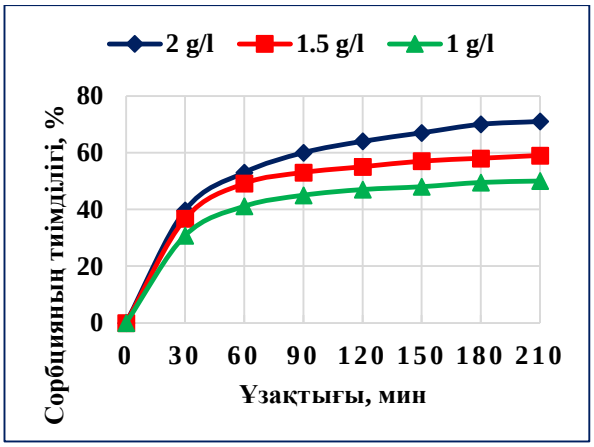
Қышқылдық шаймалау бойынша жүргізілген эксперименттер буланудың әсерінен шығын болмас үшін тоңазытқышы бар магнитті араластырғыш плитада температурасы реттелетін колбада (сыйымдылығы 250 мл) жүргізілді.

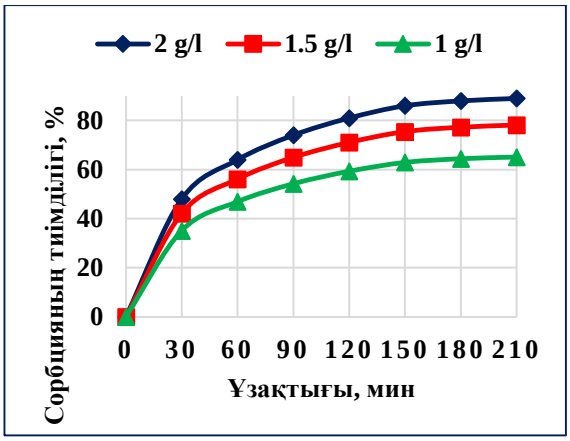
Шаймалау уақыты бірінші сатыда алынған кек пен тұз қышқылы ерітіндісінің үлгісін ыдысқа салғаннан бастап есептелді. Шаймалау процесі ыдыста 80°С температураны тұрақты ұстап тұратын сулы термостатта жүргізілді. Шаймалау процесінде С:Қ қатынасы 2:1 және агитациялық араластыру жылдамдығы 400 айн/мин жылдамдықта болды. Процесс аяқталғаннан кейін ыстық ерітінді сүзгіден өткізіліп, қатты қалдық тұрақты салмақ алынғанша 70°С температурасында кептірілді.

Нәтижелер мен талқылау

Екінші сатыдағы қышқылмен шаймалау ерітінділерін талдау нәтижелері ерітіндідегі ниобийдің концентрациясы 2.0 г /л екенін көрсетті. Ниобийдің ерітіндіге өту дәрежесі 94 % мөлшерінде болды. Ниобий (V) хлорид иондарының экстракциясын зерттеу кезінде, авторлар HCl<5 моль/л жағдайында ниобий катиондық түрде, ал HCl>5 моль/л жағдайында ниобий аниондық түрде болатындығын анықтаған [13]. Осыған байланысты, біздің жағдайда ерітіндідегі тұз қышқылының концентрациясы 4,0 моль/л болғандықтан, катион алмасушы иониттер қолданылды.

Процесс ұзақтығының әсері. KU-2-8 H және Purolite-C104 ион алмасу шайырлары бойынша ниобийдің сорбциясы бөлме температурасында, процестің әртүрлі ұзақтығында (0,5-3,5 сағ) және ниобийдің әртүрлі бастапқы концентрациясында (1,0, 1,5 және 2,0 г/л) жүргізілді. Алынған нәтижелер 2-суретте көрсетілген. Сорбция процесінің тиімділігі процесс ұзақтығы мен ерітіндінің бастапқы концентрациясының өсуіне байланысты артатындығы байқалды. Purolite-C104 ион алмасу шайырын қолдану кезінде 1,0 г/л концентрациясы кезінде сорбциялау дәрежесі 50,0 % (0,025 г/г), 1,5 г/л концентрациясы кезінде 59,0% (0,045 г/г) және 2 г/л концентрациясы кезінде, ниобийдің сорбциясының көрсеткіші 71,0 % (0,071 г/г) шамасында болды. KU-2-8 H ион алмасу шайыры үшін сорбцияның көрсеткіші тиісінше 65,1 % (0.033 г/г), 78,1 % (0.059 г/г) және 89.0 % (0.089 г/г) шамасында болды.





Сурет 2 - Purolite-C104 (a) және KU-2-8 H (b) катионды ион алмасу шайырларының ниобийдің адсорбциясына уақыттың әсері

Сонымен қатар концентрациялар әр түрлі болса да ұқсас тенденцияны көрсетті, сорбциялау тиімділігі бастапқы 1 сағатта күрт өсуімен сипатталды. Содан кейін ол салыстырмалы түрде төмен тиімділік көрсетіп, соңында 3 сағаттан кейін сорбциялау дәрежесінде айтарлықтай өзгеріс байқалмады.

Бұл сыртқы бетке бағытталған диффузияның беткі қабаттан ион ядросына бағытталған диффузиядан жылдам жүретіндігін көрсетеді.

Қорытынды

Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде титан өндірісінің қалдықтарынан ниобийді гидрометаллургиялық әдістермен бөліп алу технологиясы жасалды.

Жасалған технология пирометаллургиялық процестердің жоқтығына және фтор қышқылын қолданбайтындығына байланысты тиімді әдіс болып табылады. Сорбция процесінің 94 % - дық жоғары көрсеткішіне байланысты, жасалған әдісті титан өндірісінің басқа да қалдықтарын өңдеуге қолдануға болады.

Мүдделер қайшылығы. Барлық авторлардың атынан корреспондент автор мүдделер қайшылығы (конфликт) жоқ деп мәлімдейді.

Осы мақалаға сілтеме: Байгенженов О.С., Тойшыбек А.М. Хабиев А.Т., Аймбетова И.О., Дагубаева А.Т. Титан өндірісінің қалдықтарынан ниобийді катион алмасушы сорбенттер көмегімен бөліп алу // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. -2021. №3(318), pp.97-103. https://doi.org/10.31643/2021/6445.33

Cite this article as: Baigenzhenov O. S., Toishybek A. M. Khabiyev A. T., Aimbetova I.O., Dagubayeva A.T. Tïtan öndirisiniñ qaldıqtarınan nïobïydi katïon almaswşı sorbentter kömegimen bölip alw [Recovery of niobium from wastes generated in titanium production by cation exchange sorbents]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2021. Volume 3, Issue 318, pp. 97-103. (In Kazakh). https://doi.org/10.31643/2021/6445.33

Извлечение ниобия из отходов титанового производства с помощью катионообменных сорбентов

[1]Байгенженов О.С., [1]Тойшыбек А.М., [1]Хабиев А.Т., [1]Аймбетова И.О., [2]Дагубаева А.Т.

[1] Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
[2] Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави
[3] РГП Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Қазақстан

Поступила: 25 *мая 2021*
Рецензирование: *30 июля 2021*
Принята в печать: 17 *августа 2021*

АННОТАЦИЯ

В статье описана технология получения ниобиевого концентрата путем переработки хлоридных отходов, образующихся в процессе хлорирования титановых шлаков. Для переработки отходов предлагается двухступенчатая технология выщелачивания. На первой стадии выщелачивания используется вода, на второй – раствор 4,0 М соляной кислоты. С целью проведения сорбции ниобия из раствора, полученного в процессе выщелачивания, были использованы катионообменные сорбенты Purolite-C104 и KU-2-8 H. При использовании ионообменной смолы Purolite-C104 показатель сорбции ниобия из раствора с концентрацией 2 г/л за 3,5 часа составлял около 71,0 % (0,071 г/г), для ионообменной смолы KU-2-8 H этот показатель составлял около 89,0 % (0,089 г/г).

Ключевые слова: хлоридные отходы, выщелачивание, сорбция ниобия, катионообменные сорбенты.

Информация об авторах:

Байгенженов Омирсерик Сабыржанович	*доктор Ph.D., ассоц. профессор Satbayev University, кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Алматы, Республика Казахстан,* https://orcid.org/0000-0001-5803-7680. *E-mail:* o.baigenzhenov@satbayev.university
Тойшыбек Азамат Мағауияұлы	*Ph.D. докторант, "Satbayev University", кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Алматы, Республика Қазақстан,* https://orcid.org/0000-0002-7431-0103. *E-mail:* A.Toishybek@stud.satbayev.university
Хабиев Алибек Талғатбекұлы	*доктор Ph.D., ассоц. профессор Satbayev University, кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Алматы, Республика Казахстан,* https://orcid.org/0000-0001-9397-2367 . *E-mail:* a.khabiyev@satbayev.university
Аймбетова Индира Оразгалиевна	*Кандидат техн. наук, ассоц. профессор Международного казахско-турецкого университета имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан,* 0000-0002-9060-0813, *E-mail: science@ayu.edu.kz*
Дагубаева Асел Токтаровна	*Магистр техн. наук, РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», младший научный сотрудник, Алматы, Республика Казахстан, https://orcid.org/0000-0002-2675-0577 . E-mail: omir_asel_88@mail.ru*

Әдебиеттер

[1] Sarsembekov T.K., Yanko T.B., Sidorenko S.A., Pylypenko M.M. Concomitant extraction process of niobium at the titanium tetrachloride production // ВАНТ. 2020. №1(125), 173-177

[2] Wang Z., Zhang J., Zhao B., Liu Z. Extraction of titanium resources from the titanium-containing waste slag: Thermodynamic analysis and experimental verification. Calphad, 2020, 71, 102211. doi: 10.1016/j.calphad.2020.102211

[3] Shikika, A., Sethurajan, M., Muvundja, F., Mugumaoderha, M. C., & St. Gaydardzhiev. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium // *Hydrometallurgy*, 2020.- 105496. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105496

[4] Banerjee D., Williams J.C. Perspectives on titanium science and technology, Acta Mater. 61 (3), 2013, 844–879

[5] Pourabdoli M., Raygan S., Abdizadeh H., Hanaei K. A new process for the production of ferrotitanium from titania slag, *Canadian Metallurgical Quarterly,* 46 (1), 2013, 17–23

[6] 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

[7] Maldybayev G., Naimanbaev M., Shadrunova I., Lokhova N., Sharipov R. Study of soda effect on the sintering process of low titanium slag, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53, 3, 2018, 564-571

[8] Ma, Y., Stopic, S., Huang, Z., Friedrich, B. Selective recovery and separation of Zr and Hf from sulfuric acid leach solution using anion exchange resin. Hydrometallurgy, 2019, 89, 105143. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105143

[9] Monroy-Guzman, F., Trubert, D. & Le Naour, C. Adsorption behavior of Zr, Hf, Nb, Ta and Pa on macroporous anion exchanger in $NH_4SCN/HClO_4$ and NH_4SCN/HF media. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 254, 431–437 (2002). https://doi.org/10.1023/A:1021621617523

[10] 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

[11] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources].* № 1 (312), 2020. pp. 41-47. https://doi.org/10.31643/2020/6445.05

[12] Ghosh, M., Remya Devi, P.S., Verma, R. et al. Sorption of niobium on colloidal silica and the effect of humic acid. *J Radioanal Nucl Chem* 306, 2015, 147–153. https://doi.org/10.1007/s10967-015-4055-z

[13] Tamhina B., Ivsic A. G., Extraction and Spectrophotometric Determination of Niobium by Tetraphenylarsonium and Phosphonium Chloride from a Hydrochloric Acid Solution // *Microchemical journal*, 1984, № 30, 178-185

Reference

[1] Sarsembekov T.K., Yanko T.B., Sidorenko S.A., Pylypenko M.M. Concomitant extraction process of niobium at the titanium tetrachloride production // ВАНТ. 2020. №1(125), 173-177

[2] Wang Z., Zhang J., Zhao B., Liu Z. Extraction of titanium resources from the titanium-containing waste slag: Thermodynamic analysis and experimental verification. Calphad, 2020, 71, 102211. doi: 10.1016/j.calphad.2020.102211

[3] Shikika, A., Sethurajan, M., Muvundja, F., Mugumaoderha, M. C., & St. Gaydardzhiev. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium // *Hydrometallurgy*, 2020.- 105496. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105496

[4] Banerjee D., Williams J.C. Perspectives on titanium science and technology, Acta Mater. 61 (3), 2013, 844–879

[5] Pourabdoli M., Raygan S., Abdizadeh H., Hanaei K. A new process for the production of ferrotitanium from titania slag, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 46 (1), 2013, 17–23

[6] 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*. 2020. – №2 (313). – p.46-51. (In Russian). https://doi.org/10.31643/2020/6445.16

[7] Maldybayev G., Naimanbaev M., Shadrunova I., Lokhova N., Sharipov R. Study of soda effect on the sintering process of low titanium slag, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53, 3, 2018, 564-571

[8] Ma, Y., Stopic, S., Huang, Z., Friedrich, B. Selective recovery and separation of Zr and Hf from sulfuric acid leach solution using anion exchange resin. *Hydrometallurgy*, 2019, 89, 105143. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105143

[9] Monroy-Guzman, F., Trubert, D. & Le Naour, C. Adsorption behavior of Zr, Hf, Nb, Ta and Pa on macroporous anion exchanger in $NH_4SCN/HClO_4$ and NH_4SCN/HF media. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 254, 431–437 (2002). https://doi.org/10.1023/A:1021621617523

[10] 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 English). https://doi.org/10.31643/2019/6445.22

[11] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. Thermal degradation of hard alloys of the niobium-cadmium system at low pressure // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources].* № 1 (312), 2020. pp. 41-47. https://doi.org/10.31643/2020/6445.05

[12] Ghosh, M., Remya Devi, P.S., Verma, R. et al. Sorption of niobium on colloidal silica and the effect of humic acid. *J Radioanal Nucl Chem*, 306, 2015, 147–153. https://doi.org/10.1007/s10967-015-4055-z

[13] B. Tamhina, A. G. Ivsic, Extraction and Spectrophotometric Determination of Niobium by Tetraphenylarsonium and Phosphonium Chloride from a Hydrochloric Acid Solution // *Microchemical journal*, 1984, № 30, 178-185.

МАЗМҰНЫ
СОДЕРЖАНИЕ
CONTENTS

El-Sayed Negim, Konysbay A.M., Irmukhametova G., Kalugin S.N.
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE GLYCOL-GRAFT-STYRENE 5
Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х., Тотхусқызы Б., Хапонюк Ю.
СИРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕРІН БӨЛІП АЛУДЫҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ. ШОЛУ 12

Kolesnikov A. S., Zhanikulov N. N., Zhakipbayev B. Ye., Kolesnikova O. G., Kuraev R. M.
THERMODYNAMIC MODELING OF THE SYNTHESIS OF THE MAIN MINERALS OF CEMENT CLINKER FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS 24

Tleugabulov S.M., Aitkenov N.B. Zhabalova G.G., Belichko A.G., Uleva G. A.
METALLURGICAL PROCESSING OF CONVERTER SLAG 35

Shevko V.M., Aitkulov D.K., Badikova A.D., Tuleyev M.A.
FERROALLOY PRODUCTION FROM FERROSILICON MANGANESE DUSTS 43

Баешова А.К., Баешов А., Кадирбаева А.С., Жұмабай Ф.М.
РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ 51

Serekpayeva M.A., Kokayeva G.A., Niyazbekova R.K., Kardybai S.
INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESINS WITH MICROSILICA ADDITIVES 63

Koishina G.M., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Tazhiev E.B., Argyn A.A.
STUDY ON THE BEHAVIOR OF ZINC AND ASSOCIATED METAL-IMPURITIES IN THE PROCESS OF CHLORINATING ROASTING OF DROSS 71

Zhapbasbayev U.K., Kudaibergen A.D.
MODELING OF HEAT TRANSFER IN A FUEL PELLET BASED ON URANIUM DIOXIDE AND CERAMICS (BERYLLIUM OXIDE) 81

Akhmetov K.M., Shaikhova G.S, Zhurov V.V., Khmyrova E.N., Yarullina A.R.
MATHEMATICAL MODEL OF COAL SELF-HEATING IN A STACK 90

Байгенженов О.С., Тойшыбек А.М., Хабиев А.Т., Аймбетова И.О., Дагубаева А.Т.
ТИТАН ӨНДІРІСІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН НИОБИЙДІ КАТИОН АЛМАСУШЫ СОРБЕНТТЕР КӨМЕГІМЕН БӨЛІП АЛУ 97

Технические редакторы:
Г.К. Касымова, Т.И. Кожахметов, Ж.А. Карбоз, Н.Ж. Артыкбаев

Верстка на компьютере:
Г.К. Касымова

Дизайнер:
Г.К. Касымова, Н.Ж. Артыкбаев

Подписано в печать 15.09.2021 г.