

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

•—————∞————— 4 (315) —————∞————•

Комплексное  
Использование  
Минерального  
Сырья

Complex  
Use of  
Mineral  
Resources

ҚАЗАН - ЖЕЛТОҚСАН 2020  
ОCTOBER - DECEMBER 2020  
OKTЯBРЬ - ДЕКАБРЬ 2020

ЖЫЛЫНА 4 РЕТ ШЫГАДЫ  
QUARTERLY JOURNAL  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

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

АЛМАТЫ 2020

**Бас редактор техника ғылымдарының докторы, профессор Багдаулет КЕНЖАЛИЕВ**

**Редакция алқасы:**

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 ҮҒА академигі, профессор **Абдуали БАЕШОВ**, Қазақстан;  
Тех. және физ.-мат. ғыл. др. **Валерий ВОЛОДИН**, Металлургия және Кен байыту институты, Қазақстан;  
Тех. ғыл. др., доцент **Нұрхадиянто ДИДИК**, Джокьякарта мемлекеттік университеті, Индонезия;  
ҚР ҮҒА академигі, профессор **Мұрат ЖҰРЫНОВ**, Қазақстан;  
Химия ғылымдарының докторы **Лариса ЗЕМСКОВА**, Химия институты, Владивосток, Ресей;  
Химия ғылымдарының кандидаты **Александр КАСИКОВ**, Ресей ғылым академиясы, Апатити, Ресей;  
Хим. ғыл. др. **Зулхайр 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-Сайд 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.

**Жауапты хатшы**

**Гулжайна Касымова**

**Редакция мекен жайы:**

Металлургия және кен байыту институты  
050010, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,  
Шевченко к-сі, Уәлиханов к-нің қызылысы, 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 министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау  
комитеті ұсынған ғылыми басылымдар тізіміне енгізілді

Меншік иесі: «Металлургия және кен байыту институты» АҚ

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

2016 ж. 18 қазандағы № 16180-Ж Куәлігі

© «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, 2020

**E d i t o r – i n - 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. 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;  
Academician of Kazakh Republic National Academy of Sciences **Murat ZHURINOV**, 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, Tanjung 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](http://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

**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 на я кол 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;  
Доктор технических и физ.-мат. наук **Валерий ВОЛОДИН**, Институт Металлургии и Обогащения, Казахстан;  
Др. тех. н., доцент **Нурхадиянто ДИДИК**, Джокьякартский государственный университет, Индонезия;  
Академик НАН РК, профессор **Мурат ЖУРИНОВ**, 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. **Зулхайр 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-Сайд 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](http://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 област и связи,  
информатизации и средств массовой информации  
Министерства информации и коммуникации Республики Казахстан  
Свидетельство № 16180-Ж от 18 октября 2016 г.



UDC 669.52

DOI: 10.31643/2020/6445.31



IRSTI 53.37.91, 31.15.33

## Study of leaching processes of sintered black shale ore

\* Khabiyev A. T., Baigenzhenov O. S., Yulussov S. B., Akbarov M. S., Sydkanov M. M.

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

\* Corresponding author email: alibek1324@mail.ru, a.khabiyev@satbayev.university

### ABSTRACT

This paper presents the results of physical and chemical investigation of black shale ore, as well as the investigation of combination of hydro- and pyrometallurgical methods in the sintering process of black shale ore with ammonium hydrosulfate to convert metals into water-soluble form. The homogeneous composite of black shale ore taken for the study consists of 67 % SiO<sub>2</sub>, 18 % C and 3 % H<sub>2</sub>O, 0.683 % V, 0.0415 Mo, 0.0148 % U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and other components. Thermogravimetric analysis of sintering of carbon-silica ore with ammonium hydrosulfate in the presence of sulfuric acid was performed in the temperature range 20–1000 °C. It is established that at low-temperature sintering of ore with hydrosulfate ammonium after further leaching with sulfuric acid solution the extraction of uranium, vanadium, molybdenum and rare earth metals is 98.2 %, 91.3 %, 82.2% and 78.3 % respectively. The optimal leaching temperature is 90 °C, the ratio S: L = 1:3, and the leaching time is 2 hours.

**Keywords:** black shale ore, sintering, leaching, uranium, vanadium, molybdenum, rare earth elements

Received: 10 September 2020

Peer-reviewed: 22 September 2020

Accepted: 13 October 2020

**Khabiyev Alibek Talgatbekovich**

### Information about authors:

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

**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, the Republic of Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0001-5803-7680>. E-mail: o.baigenzhenov@satbayev.university

**Yulussov Sultan Baltabaevich**

Ph.D. student. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0001-8044-4186>, E-mail: s1981b@mail.ru

**Akbarov Merey Sabitovich**

Lector, Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", Almaty, Kazakhstan. <https://orcid.org/0000-0002-4272-8038>, E-mail: akbarov\_meron@mail.ru

**Sidikanov Muratbek Mukhtarbekovich**

Ph.D. student. Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Metallurgical processes, heat engineering and technology of special materials", Almaty, the Republic of Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-9988-6440>. E-mail: mura\_kaz@mail.ru

## Introduction

Recently, several new technologies with different advantages have been developed for the processing of black shale ores, including sulphation atmospheric leaching [1, 2], autoclave (pressure acid) leaching [3], leaching of roasted shales etc. [4]. Autoclave leaching is one of the common hydrometallurgical processes used to processing black shale ores on industrial scales. High pressure acid leaching and heap leaching processes offer

some advantages in terms of the leaching processes. However, they also have several drawbacks, such as large capital expenditure for the construction of the leaching equipment, maintenance of the bed permeability under acidic leaching conditions, control of the acid consumption, inventory and cycle time management, and water management. Acid consumption in the pressure acid leaching process was less than in atmospheric leaching with iron precipitation as jarosite [5]. Low levels of sulphuric acid were used to extract of vanadium from black shale ores using the sulphation atmospheric leaching process, in conjunction with relatively low

levels of recovery. Numerous processes have been developed on the commercial scale but have failed to get a satisfactory yield with the operating costs. As reported that [6], pregnant sulphuric acid leach solutions are more amenable to downstream processing by sorption and solvent extraction processes.

## Experimental part

**Materials.** The objects of the investigation were representative samples of black shale ore of the Big Karatau. They were crushed to a particle size of 0.2 mm. Chemical, X-ray phase, spectral and thermographic methods were used for analyzes of initial products.

In general, the ores of the Big Karatau have a diverse mineral composition. Black shale ore are of magmatic origin and are metamorphic rocks [7]. From the mineralogical and X-ray spectral analysis of black shale ore from the Balasauskandyk field of Big Karatau, South Kazakhstan region, performed on an electron-probe microanalyzer with the usage of an energy-dispersive spectrometer, it follows that all valuable ore minerals are in a siliceous carbon matrix.

The homogeneous composite of black shale ore consists of 67 % SiO<sub>2</sub>, 18 % C and 3 % H<sub>2</sub>O. They also include non-ferrous, rare, radioactive and rare earth metals. The full composition of black shale ore from the Balasauskandyk deposit is revealed in Table 1.

**Thermogravimetric analysis of sintered black shale ores.** A thermogravimetric analysis to investigate black shale ore was carried out. It was determined a derivatogram of ore decomposition at various temperatures. Besides it was investigated a sintering of black shale ore with ammonium hydrosulfate.

During the sintering process at a temperature of 100-350 °C, water is removed by dehydration. According to the results of thermogravimetric

method of analysis in the temperature range from 100 to 387 °C is the removal of water.

Data from DTA and thermogravimetric measurements of the system under study (Fig. 1, table. 2) clearly demonstrate changes in the quality and quantity of its components. During the release of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> into the atmosphere, the analysis provides information about changes in the substance at the level of chemical compounds.

The first minimum on the curve of DTA, located at about 100 °C, can be attributed to the manifestation of the removal of adsorbed moisture sample. Also, in the development of this effect (after 100 °C), it is possible to release gases sorbed by coal, consisting mainly of nitrogen and carbon dioxide. The exothermic effect with a peak at 475 °C reflects the oxidation of coal. CO and CO<sub>2</sub> may be present in the gas phase. The endothermic effect with an extremum at 385 °C corresponds to the intense minimum on the DTA curve. This may be presumably a manifestation of gas discharge of the organic component of the sample. It is indicated that decarboxylation and dihydroxylation reactions are possible here, i.e. separation of the least stable carbonyl and hydroxyl groups.

Ammonium hydrosulphate melts at 149 °C. On closer examination of the DTA curve, a weak endothermic effect (weak bend) can be seen at approximately this temperature. At 490 °C ammonium hydrosulfate boils. Perhaps, at this temperature, its decomposition reaction with the formation of ammonia, SO<sub>3</sub> and water is feasible. It is possible that this reaction was the cause of the minimum on the curve of DTH at about 500 °C.

The exothermic effect on the DTA curve with a peak at 545 °C most likely reflects the oxidation of pyrite. The final oxidation product in this process is hematite. Herewith sulfur dioxide SO<sub>2</sub> enters the gas phase. The minimum on the DTG curve after 800 °C (on the DTA curve it corresponds to a weak endothermic inflection) can be a manifestation of

**Table 1** - Composition of black shale ore of the Balasauskandyk deposit

Element	Content, %	Element	Content, %	Element	Content, %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79	S	0,80	Ba	0,776
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	Sr	0,049	V	0,683
K <sub>2</sub> O	1,16	C	18	Co	0,0082
CaO	0,383	Cr	0,042	Cu	0,0418
SiO <sub>2</sub>	72,35	WO <sub>3</sub>	0,0352	Mo	0,0415
MgO	0,29	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0241	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0071
Na <sub>2</sub> O	0,0678	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,0148	SeO <sub>2</sub>	0,0068
TiO <sub>2</sub>	0,119	ZrO <sub>2</sub>	0,0105	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,0047
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,15	CeO <sub>2</sub>	0,0095	Rb <sub>2</sub> O	0,0035

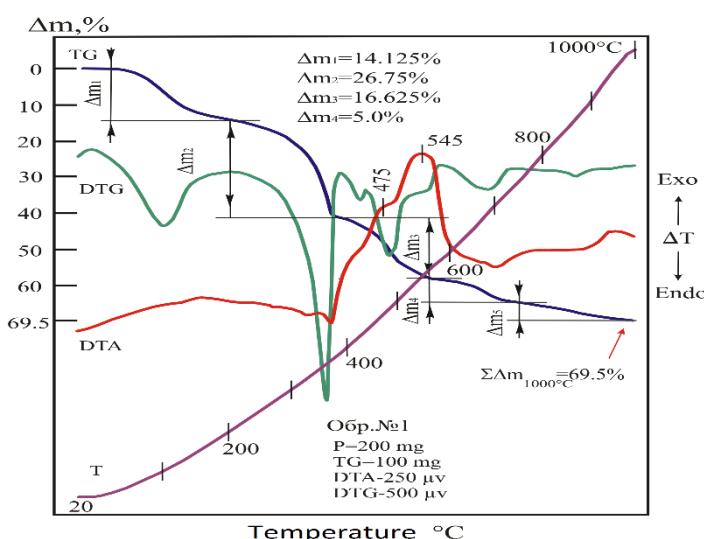


Figure 1 - Derivatogram of decomposition of black shale ore under low heat sintering

Table 2 - Thermogravimetric indications of sintering in the range of 20-1000 °C

<i>Sequence of weight loss</i>	<i>The amount of weight loss in %</i>	<i>Estimated emissions at appropriate stages of decomposition</i>	<i>Temperature ranges of decomposition stages, °C</i>
$\Delta m_1$	14.125	$H_2O, CO_2$	20-385
$\Delta m_2$	26.75	C, H, N	385-570
$\Delta m_3$	16.625	C, H, N	570-650
$\Delta m_4$	197.0.0	$CO_2, H, N$	650-735
$\Delta m_5$	5.0	$CO_2, H, N, SO_2$	735-1000
$\Sigma \Delta m_{1000°C}$	80.5	$H_2O, C, H, N, NO_2, CO_2, SO_2,$	20-1000

dehydration of muscovite or sericite. The combination of the endothermic effect with an extremum located near 700 °C and the above-mentioned minimum can be attributed to the decomposition of the carbonate ore - hantite  $CaMg_3[CO_3]_4$ . Separately, the endothermic effect with an extremum located near 700 °C is a manifestation of the decomposition of calcite, accompanied by the release of carbon dioxide.

**Leaching studies of sintered black shale ores.** In this study, samples of black shale ores (100 g) were ground to a size of 0.2 mm, thoroughly mixed with ammonium hydrosulfate  $(NH_4)HSO_4$  in a ratio of 1:0.75 (75 g of ammonium hydrosulfate) and

sintered in a muffle electroheating furnace SNOL 40/1200 at 350 °C for 2 h. All leaching tests were carried out in a temperature-controlled three-necked flat bottom glass flask (cap. 250 mL) on hot-plate cum magnetic stirrer at fixed rpm (400) and a reflux condenser to avoid the loss due to evaporation. Leaching the applicability sulfuric acid leaching was studied. The leaching time was recorded after successive addition of the sintered black shale ores and sulphuric acid solution (10-60 g/L, S:L ratio = 1:3) to the reaction vessel, and then put this vessel in an oil bath maintained at a preset temperature 90 °C. The choice of leaching temperature is due to the fact that at low

Table 3 - Results of leaching of sintered products with sulfuric acid

The concentration of sulfuric acid, g/L	Content of, g/L			
	V	U	Mo	REE
10	0,81	0,026	0,024	0,014
20	1,01	0,037	0,047	0,021
30	1,17	0,049	0,062	0,032
40	2,19	0,068	0,075	0,039
60	2,21	0,072	0,079	0,040

temperatures ( $< 90^{\circ}\text{C}$ ), the recovery degree is low, and at higher temperatures, intensive evaporation and boiling of the productive solution occurs. During the leaching process, the ratio S:L ratio = 1:3 was taken, since this ratio is optimal.

At the end of each leaching experiment, the residue was filtered, rinsed with deionized water and dried in an electric oven at  $70^{\circ}\text{C}$ . The experiments were repeated three times to obtain reproducible results with an accuracy of 0.5 %.

## Results and Discussion

From the data of mineralogical and X-ray spectral analysis of black shale ore, it follows that all valuable components are in a silicon-carbon matrix, which does not allow to completely extract valuable metals from ores. For processing of this raw material, it is necessary to have the technology allowing extraction most fully valuable metals into a productive solution.

At the next stage of the study, it was conducted a leaching of sintering products with a sulphate solution at different concentrations of sulfuric acid: temperature —  $90^{\circ}\text{C}$ , S: L = 1:3, leaching time is 2 hours. The results of the investigation are presented in the table 3.

From the obtained data it follows that with an increase in the concentration of sulfuric acid to 40 g/L, the leaching rate of uranium, vanadium, molybdenum and rare earth metals increases significantly. The degree of extraction of vanadium, uranium, molybdenum and rare-earth elements is 81.7 %, 93.3 %, 82.2 %, and 78.3 %, respectively.

Research conducted by leaching sintering products at different duration of contact time with the solution. The process was conducted at the temperature of  $80^{\circ}\text{C}$ , S: L = 1:3, the concentration of sulfuric acid is 40 g /L. The optimal leaching time is 2 hours was established in the previously published article [1].

## Conclusions

During sintering of ore with ammonium hydrosulfate, as a result of chemical reactions, water and the carbon contained in the black shale ore is in the form of dioxide are removed. Moreover, in this process vanadium, uranium, rare-earth sulfates and molybdenum oxide are formed.

By optimizing the technological modes, it was found that with low-temperature sintering of ore raw materials with ammonium hydrosulfate within  $350^{\circ}\text{C}$ , further leaching with a solution of sulfuric acid at a temperature of  $80^{\circ}\text{C}$ , extraction of uranium, vanadium, molybdenum and rare-earth metals reaches 98.2 %, 91.3 %, 82.2 % and 78.3 % respectively.

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

**Acknowledgements.** The authors would like to thank A.Yu. Kuznetsov for providing ore materials and for the cooperation this research works. This work was financially supported by the MES RK (Ministry of Education and Science Republic of Kazakhstan).

## Күйдірілген қара сланецтік кендерді шаймалау процестерін зерттеу

\***Хабиев А.Т., Байгентжанов О.С., Юлусов С.Б., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.**

Сатбаев университеті, Алматы, Қазақстан

\* Корреспондент автордың электрондық поштасы: alibek1324@mail.ru, a.khabiyev@satbayev.university

### ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл жұмыста көміртек-кремний кенін физика-химиялық зерттеу нәтижелері, сондай-ақ металдарды суда еритін формаға айналдыру үшін көміртегі-кремний кенін аммоний гидросульфатымен біріктіру процесін зерттеу нәтижелері көтірілген. Зерттеу үшін алынған қара тақтатас кенінің біртекті композиті 67%  $\text{SiO}_2$ , 18% С және 3%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,683% V, 0,0415 Mo, 0,0148%  $\text{U}_3\text{O}_8$  және басқа компоненттерден тұрады. Күкірт қышқылының қатысуымен аммоний гидросульфаты бар көміртегі-кремнийлі кенде синтездеуге термогравиметриялық талдау 20 – 1000 °C температура аралығында жүргізілді. Аммоний гидросульфатымен кенде төмен температурада жентектеу кезінде күкірт қышқылы ерітіндісімен одан әрі шаймалаудан кейін уран, ванадий, молибден және сирек жер металдарын алу тиісінше 98,2 %, 91,3 %, 82,2 % және

Мақала келді: 10 қыркүйек 2020

Рецензенттен өтті: 22 қыркүйек 2020

Қабылданды: 13 қазан 2020

78,3 % құрайтыны анықталды. Бұл жағдайда шаймалаудың оңтайлы температуры 90 °C, қатынасы K:C = 1:3 және шаймалау үақыты-2 сағат.

**Түйін сөздер:** көміртек-кремнийлі кендер, күйдіру, шаймалау, уран, ванадий, молибден, сирек жер элементтері.

**Авторлар туралы ақпарат:**

**Хабиев Элібек Талғатбекұлы**

Ph.D докторы, доцент-профессор, Сәтбаев университеті, «Металлургиялық процесстер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9397-2367>. Электрондық пошта: [a.khabiyev@satbayev.university](mailto:a.khabiyev@satbayev.university)

**Байгенженов Өмірсерік Сабыржанұлы**

Ph.D докторы, доц. профессор. Сәтбаев университеті, «Металлургиялық процесстер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5803-7680>. Электрондық пошта: [o.baigenzhenov@satbayev.university](mailto:o.baigenzhenov@satbayev.university)

**Юлусов Сұлтан Балтабайұлы**

PhD студент, Сәтбаев университеті, «Металлургиялық процесстер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8044-4186>, Электрондық пошта: [s1981b@mail.ru](mailto:s1981b@mail.ru)

**Акбаров Мерей Сәбитұлы**

Лектор, Сәтбаев университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4272-8038>, Электрондық пошта: [akbarov\\_meron@mail.ru](mailto:akbarov_meron@mail.ru)

**Сидиканов Мұратбек Мұхтарбекұлы**

PhD студент, Сәтбаев университеті, «Металлургиялық процесстер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9988-6440>. Электрондық пошта: [mura\\_kaz@mail.ru](mailto:mura_kaz@mail.ru)

## Исследование процесса выщелачивания обожженной черносланцевой руды

\* **Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Юлусов С.Б., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.**

Satbayev University, Алматы, Казахстан

\* Электронная почта корреспондента автора: [alibek1324@mail.ru](mailto:alibek1324@mail.ru), [a.khabiyev@satbayev.university](mailto:a.khabiyev@satbayev.university)

### АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты физико-химических исследований углерод-кремнеземистой руды Большого Карагату, а также исследования процесса спекания углерод-кремнеземистой руды с гидросульфатом аммония для превращения металлов в водорастворимую форму. Гомогенный композит черной сланцевой руды, взятый для исследования, состоит из 67 % SiO<sub>2</sub>, 18 % C и 3 % H<sub>2</sub>O, 0,683 % V, 0,0415 Mo, 0,0148 % U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и другие компоненты. Термогравиметрический анализ спекания углерод-кремнеземистой руды с гидросульфатом аммония в присутствии серной кислоты проводили в интервале температур 20 – 1000 °C. Установлено, что при низкотемпературном спекании руды с гидросульфатом аммония после дальнейшего выщелачивания раствором серной кислоты извлечение урана, ванадия, молибдена и редкоземельных металлов составляет 98,2 %, 91,3 %, 82,2 % и 78,3 % соответственно. При этом оптимальная температура выщелачивания составляет 90 °C, соотношение T: Ж = 1:3 и время выщелачивания-2 часа.

**Ключевые слова:** черносланцевые руды, спекание, выщелачивание, уран, ванадий, молибден, редкоземельные элементы.

### Информация об авторах:

**Хабиев Алибек Талгатбекович**

Ph.D., доц. профессор. Некоммерческое акционерное общество «Satbayev University», кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9397-2367>. E-mail: [a.khabiyev@satbayev.university](mailto:a.khabiyev@satbayev.university)

**Байгенженов Омирсерик Сабыржанович**

Ph.D., доц. профессор. Некоммерческое акционерное общество «Satbayev University», кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5803-7680>. E-mail: [o.baigenzhenov@satbayev.university](mailto:o.baigenzhenov@satbayev.university)

**Юлусов Сұлтан Балтабаевич**

Ph.D студент. Некоммерческое акционерное общество «Satbayev University», кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8044-4186>, E-mail: [s1981b@mail.ru](mailto:s1981b@mail.ru)

**Акбаров Мерей Сабитович**

Лектор, Некоммерческое акционерное общество «Satbayev University», г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4272-8038>, E-mail: [akbarov\\_meron@mail.ru](mailto:akbarov_meron@mail.ru)

Сидиканов Муратбек Мухтарбекович

*Ph.D студент. Некоммерческое акционерное общество «Satbayev University», кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», г. Алматы, Республика Казахстан. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9988-6440>. Электронная почта: mura\_kaz@mail.ru*

**Cite this article as:** Khabyiev A. T., Baigenzhenov O. S., Yulussov S. B., Akbarov M. S., Sydykanov M. M. Study of leaching processes of sintered black shale ore. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineral'dik Shikisattardy Keshendi Paidalanyu.* - 2020. № 4 (315), pp. 5-10. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.31>

## Литература

- [1] Baigenzhenov O.S., Yulussov S.B., Khabyiev A.T., Sydykanov M.M., Akbarov M.S. Investigation of the leaching process of rare-earth metals from the black shale ores of Greater Karatau. // Complex Use of Mineral Resources. 2019. №3 (310). Page: 76–80. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.31>
- [2] 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>
- [3] House, J. E. The development of the LIX reagents // Minerals and Metallurgical Processing. – 1989. – № 6 (1). – p. 1-6.
- [4] Coveney R.M, Watney W.L., Maples C.G., Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances // Geology. – 1991. – 19. – P.147–150. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0147:cdmfpb>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0147:cdmfpb>2.3.co;2)
- [5] Anjum F., Shahid M., Akcil A., Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // Hydrometallurgy. –2012. –117–118. P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.007>
- [6] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. YU., Yessimova D. M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Complex Use of Mineral Resources –2019. –№3. – Р. 5-9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [7] Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Пирматов Э.А., Дуленин А.П. Получение концентратов редкоземельных элементов из отходов и промпродуктов урановой промышленности // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – .№1. – С.70 –77. [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz)

## Reference

- [1] Baigenzhenov O.S., Yulussov S.B., Khabyiev A.T., Sydykanov M.M., Akbarov M.S. Investigation of the leaching process of rare-earth metals from the black shale ores of Greater Karatau. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. 2019. №3 (310). Page: 76–80. (In English). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.31>
- [2] Khabyiev 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>
- [3] House, J. E. The development of the LIX reagents // Minerals and Metallurgical Processing. – 1989. – № 6 (1). – p. 1-6.
- [4] Coveney R.M, Watney W.L., Maples C.G., Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances // *Geology*. – 1991.–19. – P.147–150. (In English). [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0147:cdmfpb>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0147:cdmfpb>2.3.co;2)
- [5] Anjum F., Shahid M., Akcil A., Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // *Hydrometallurgy*. –2012. –117–118. P. 1-12. (In English). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.007>
- [6] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. YU., Yessimova D. M. Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. 2019. –№3. – Р. 5-9. (In English). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [7] Kenzhaliyev B. K., Surkova T. Yu., Yulusov S. B., Pirmatov E. A., Dulenin A. P. Polucheniye kontsentrata redkozemel'nykh elementov iz otkhodov i promproduktov uranovoy promyshlennosti [Obtaining a concentrate of rare earth elements from waste and industrial products of the uranium industry] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. 2017. – .№1. – С.70 –77. (In Russian). [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz)



УДК 699.243.82

DOI: 10.31643/2020/6445.32



МРНТИ 53.37.35

## Получение из шлама сернокислотного цеха балхашского медного завода селенового концентрата и извлечение из него селена в раствор

\* Загородняя А. Н., \* Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С.

*Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, Алматы, Казахстан*

\* Электронная почта автора: [a\\_sharipova@mail.ru](mailto:a_sharipova@mail.ru), [a.zagorodnyaya@satbayev.university](mailto:a.zagorodnyaya@satbayev.university)

### АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты укрупненно-лабораторных испытаний получения из шлама сернокислотного цеха (далее: шлам) Балхашского медеплавильного завода селенового концентрата и извлечению из него селена в раствор. Этот шлам в отличие от аналогичных шламов заводов цветной металлургии существенно отличается химическим и вещественным составами, особенно по содержанию селена (4,6 - 12,5 мас. %). Вовлечение его в сферу производства позволит увеличить выпуск селена более чем на 20 %, от получаемого заводом из медеэлектролитных шламов. Шлам промыт водой от серной кислоты, высушен при 105 °С. Селеновый концентрат получали последовательным выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия и азотной кислоты, селен из концентрата выщелачивали растворами сульфита натрия (атмосферное давление) и гидроксида натрия (высокое давление, автоклавное выщелачивание). Шлам, концентрат, кеки, осадки, выделенные из растворов, и растворы анализировали с использованием современных приборов нового поколения: спектрометр с индуктивно связанный плазмой Optima-8300, рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр Axios, атомно – эмиссионный спектроскоп Optima 2000, дифрактометр D8 Advance, ИК – Фурье спектрометр Avatar 370. Из шлама, содержащего, мас.: 51,2 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg и другие элементы, получен селеновый концентрат состава, мас. %: 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg. Приведены технологические показатели получения концентрата, %: выход концентрата - 20,74, извлечение Pb - 0,81, Se - 98,23, Hg - 99,50. В концентрате по данным РФА и ИК-спектроскопии из 10-ти веществ селена, содержащихся в шламе (приведены в статье), остаются элементный селен и селенид ртути. Извлечение селена из концентрата в раствор составило, %: сульфитом натрия – 76,84, гидроксидом натрия - 89,65. Пульпа от вскрытия концентрата раствором гидроксида натрия фильтровалась очень плохо. В фильтратах содержалась взвесь коллоидного типа, которую не удалось отфильтровать ни под вакуумом, ни центрифугированием. Поэтому для определения качественного и вещественного составов фильтратов получали соли, выпаривая определенный и затем нейтрализованный их объем до сухого состояния. Установлено, что из концентрата растворами обоих реагентов выщелачивается только элементный селен, а селенид ртути остается в кеках. Причем из селенсодержащих растворов сульфита натрия со временем вновь частично выпадал элементный селен, в солях содержится только элементный селен. Даётся объяснение перехода растворимых солей селена в его элементное состояние. Несмотря на более высокое извлечение селена из концентрата методом выщелачивания в автоклавах, учитывая оборудование, сложность его обслуживания, фильтрацию пульпы и химический состав фильтратов, предпочтительнее использовать прием выщелачивания сульфитом натрия.

### Ключевые слова:

шлам, селен, свинец, ртуть, концентрат, выщелачивание, азотная кислота, карбонат, сульфит и гидроксид натрия.

### Информация об авторах:

**Загородняя Алина Николаевна**

Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории редких рассеянных элементов, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-8252-8954>, e-mail: [alinazag39@mail.ru](mailto:alinazag39@mail.ru), [a.zagorodnyaya@satbayev.university](mailto:a.zagorodnyaya@satbayev.university)

**Шарипова Айнаш Сугурбековна**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории редких рассеянных элементов, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-2618-9521>, e-mail: [a\\_sharipova@mail.ru](mailto:a_sharipova@mail.ru);

**Линник Ксения Александровна**

Магистр, инженер лаборатории редких рассеянных элементов, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-0683-1409>, e-mail: [xenia\\_linnik@mail.ru](mailto:xenia_linnik@mail.ru), [k.linnik@satbayev.university](mailto:k.linnik@satbayev.university)

**Рузахунова Галия Сулейменовна**

Кандидат технических наук, заведующая лабораторией физических методов анализа, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-5843-662X>, e-mail: [galiya\\_suleyman@mail.ru](mailto:galiya_suleyman@mail.ru)

## Введение

Получение серной кислоты из металлургических газов Балхашского медного завода (БМЗ) сопровождается большим количеством пульпы, которая, являясь техногенным образованием, без выделения из нее шлама сбрасывается на очистные сооружения. Сотрудниками АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО») установлено, что с пульпой в год теряется до 3-х тонн рения, более 30 % селена, от получаемого на этом заводе из медеэлектролитных шламов, и ряд других ценных элементов [1, 2]. Причем основное количество рения сосредоточено в растворе (концентрация 7 – 12 мг/дм<sup>3</sup>); селена – в шламе (содержание 0,58 – 37 мас. %). АО «ИМиО» выполнен большой комплекс технологических исследований по рению и селену, учитывая их востребованность в мире. В результате разработана и проверена в полупромышленном масштабе сорбционная технология извлечения рения из растворов [3], получен селеновый концентрат [4-8]. К сожалению, шламы сернокислотных цехов металлургических заводов не вовлечены в сферу производства селена. В мировой практике вопросами его извлечения из техногенных образований газоочистки от переработки медно-никелевых концентратов на заводах АО «Кольская горно-металлургическая компания» (АО «КГМК») занимаются только в России (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева) и Казахстане (АО «ИМиО»). Российскими учеными изучено поведение селена в процессе сухой и мокрой очистки пылегазовой смеси пирометаллургических переделов медных и никелевых концентратов; определены его содержания в техногенных материалах; предложены способы извлечения из промывной серной кислоты, пульпы и кеков (шламов) и получения селенового концентрата из селенсодержащих осадков, выделенных из растворов, и кеков, и получение металлического селена из концентрата [9–18]. АО «ИМиО» из шлама БМЗ также получен селеновый концентрат последовательным выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия и азотной кислоты. Следует отметить, что химический и вещественный составы селенсодержащих техногенных образований газоочистки и полученных из них селеновых концентратов БМЗ и АО «КГМК» существенно различаются [2, 9].

В настоящее время техногенные образования всех отраслей промышленности, с одной стороны, являются серьезной проблемой для окружающей природной среды: они, как правило, накапливаются и занимают огромные территории. С другой стороны, в твердых и жидким техногенных образованиях концентрируются ценные элементы, сопутствующие основному металлу, поэтому их можно рассматривать как сырье. Вовлечение в сферу производства пульпы сернокислотного цеха БМЗ позволит не только расширить ассортимент востребованной товарной продукции и снизить себестоимость меди.

*Цель данной работы:* получение селенового концентрата из шлама БМЗ в укрупненно-лабораторных условиях и извлечение из него селена в раствор.

Извлечение селена в раствор из различных твердых техногенных образований осуществляют пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами при атмосферном и повышенном давлении (выщелачивание в автоклавах) [19-24]. Сопоставительный анализ, которых показал, что пирометаллургические методы являются энергозатратными, сложными в аппаратурном оформлении и сопровождаются образованием пылегазовой смеси, вновь поступающей в систему газоочистки [19, 20, 23]. В этой связи предпочтение было отдано гидрометаллургическим методам.

В качестве выщелачивающих реагентов для технологических и аналитических целей исследованы окислители ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaOCl}_2$ ), соли ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и  $\text{NaOH}$  [19-24]. Причем некоторые из них окисляют только элементный селен, в частности,  $\text{HNO}_3$  с образованием селенистой кислоты; другие - газообразный  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CaOCl}_2$  - элементный селен и селениды с образованием селенистой и селеновой кислот. Растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  извлекается только элементный селен в виде солей  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}$  соответственно.

Для извлечения селена из концентратов, полученных из техногенных образований сернокислотного производства АО «КГМК», апробированы растворы соляной кислоты, смесь соляной и серной кислот с добавлением окислителя (не указан) и сульфит натрия [9]. Результаты экспериментов по выбору выщелачивающего реагента и их обсуждение не приводятся. Констатируется, «...что наиболее

технологически приемлемым с точки зрения последующего получения селена является выщелачивание 20 %-м раствором сульфита натрия при температуре, близкой к температуре кипения, и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10–1:20». Приведен химический состав концентратов и кеков после их выщелачивания раствором сульфита натрия заводов «Североникель» и «Печенеганикель». Оба концентраты идентичны по элементному составу (Se, Te, Pb, Ni, Cu, Fe, As, Zn, Re, Co, Sn, Sb), но различаются по содержанию элементов. Особенно по содержанию селена (65,6 и 11,5 мас. %). При условиях проведения экспериментов извлечение селена в раствор составило «...94,0–99,5% при убыли веса твердой фазы 80–87%» В кеках обнаружены те же элементы, что и в концентратах, но содержание их возросло. По данным рентгенофазового анализа основной фазой в кеках является оксид никеля(II).

На основании анализа публикаций по выщелачиванию селена различными реагентами, учитывая их химические свойства, использование в практике, стоимость, возможность приобретения нами выбраны сульфит и гидроксид натрия.

### Экспериментальная часть

**Материалы, реагенты.** Шлам сернокислотного цеха БМЗ (далее: шлам), карбонат натрия (ГОСТ 5100-85), азотная кислота (ГОСТ 4461-77), сульфит натрия (ГОСТ5644-75), гидроксид натрия (ГОСТ4328-77).

**Методы анализа.** Рентгенофлуоресцентный - РФЛ (волнодисперсионный спектрометр Axios), химический (спектрометр с индуктивно связанный плазмой Optima-8300) для количественного определения элементов в шламе, концентрате, кеках и растворах; рентгенофазовый - РФА (дифрактометр D8 Advance); инфракрасная спектроскопия - ИКС (ИК – Фурье спектрометр Avatar 370 Thermo Nicolet) для определения фазового состава и группировок в осадках. Идентификацию соединений свинца и селена в шламе и кеках и их группировок проводили по [25-33].

**Методика проведения экспериментов.** Шлам отмыт водой от кислоты, высушен при 105 °C до постоянного веса, растерт, усреднен квартованием, проанализирован на химический и вещественный составы.

**Получение селенового концентрата.** Концентрат получали последовательным выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия и азотной кислоты на установке, включающей термостат, ячейку с рубашкой и обратным холодильником, мешалку с регулируемым числом оборотов, воронку Бюхнера, колбу Бунзена (рисунок 1).



1-термостатированная ячейка с холодильником, 2 – мешалка с регулируемым числом оборотов, 3 – термостат

Рисунок 1 - Установка для выщелачивания шлама и селенового концентрата

В ячейку объемом 1 дм<sup>3</sup> заливали раствор карбоната натрия, нагревали до заданной температуры, навеску шлама засыпали порционно при включенной мешалке и скорости ее вращения 600 об/мин. По истечении заданного времени горячую пульпу фильтровали под вакуумом через предварительно нагретую воронку. Карбонатный кек возвращали в эту же ячейку с предварительно нагретым раствором азотной кислоты. Горячую пульпу фильтровали также через нагретую воронку. Фильтраты сливали в сухие индивидуальные емкости. Селеновый концентрат промывали на фильтре горячей дистиллированной водой от раствора, контролируя отмывку по реакции с раствором хлорида бария. Промытый концентрат высушивали до постоянного веса при 105 °C, растирали, усредняли квартованием, анализировали на химический и вещественный составы.

Извлечение селена из концентрата в раствор. Селен из концентрата извлекали двумя способами: при атмосферном (выщелачивание раствором сульфита натрия) и повышенном давлении (выщелачивание раствором гидроксида натрия в автоклавах). Выщелачивание концентрата сульфитом натрия

проводили на установке (рисунок 1) по аналогии со шламом; гидроксидом натрия на установке (рисунок 2).



**Рисунок 2** - Автоклавная установка (а), автоклав с фторпластовым стаканом (б)

Во фторпластовые стаканы заливали необходимый объем раствора гидроксида натрия заданной концентрации; засыпали навеску концентрата, перемешав её палочкой из фторпластика; затем стаканы помещали в автоклав, который закрывали и помещали его в термостат, задав температуру 230 °С. По истечении заданного времени отключали нагрев и охлаждали автоклав до температуры атмосферы. Пульпу фильтровали под вакуумом через фильтр синяя лента. Кек на фильтре промывали дистиллированной водой до pH=7.

Шлам, концентрат и кеки анализировали на химический и вещественный составы, растворы только на свинец, селен и ртуть. В статье приводятся и осуждаются результаты, касающиеся только свинца, селена и ртути. В некоторых случаях при обсуждении результатов приводятся данные и по другим элементам.

### Результаты и обсуждение

Получение селенового концентрата из шлама. Промытый влажный шлам бело-розового цвета с незначительными вкраплениями черного цвета, сухой – серый. Изменение цвета шлама обусловлено переходом селена красной модификации в черную при высушивании шлама при 105 °С. Химический состав шлама, мас. %: 51,2 Pb; 12,5 Se; 6,5 S; 3,21 Hg; 1,87 Si; 0,54 I; 0,24 Bi; 0,2 Ag; 0,11 Zn; 0,09 Cu; 0,09 Al; 0,05 Br; 0,054 Ti; 0,04 Sr; 0,03 Ni. Вкрапления черного цвета, возможно, – уголь, применяемый для плавки медной шихты.

Определение форм нахождения селена и свинца в шламе РФА затруднительно из-за наложения дифракционных рефлексов веществ селена низкой интенсивности с дифракционными рефлексами сульфата свинца сильной интенсивности [6]. Дифрактограмма

шлама приведена на рисунке 3а, примерное содержание только соединений свинца и селена представлено в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что основным соединением в шламе является  $PbSO_4$ , в нем содержатся также элементный селен 2-х модификаций, в незначительных количествах селенсодержащие соединения свинца и ртути [25]. Однако из-за различных интенсивностей дифракционных рефлексов веществ изучаемых элементов и различного содержания их в шламе, наличие некоторых селенсодержащих соединений под вопросом. Возможно, они находятся в шламе в виде вкраплений.

**Таблица 1** - Содержание соединений селена и свинца в шламе, концентрате

Формула	Содержание, %		
	шлам	селеновый концентрат	
		проба № 1	проба № 2
$PbSO_4$	69,1	9,6	10,4
Se, syn	5,0	34,6	36,1
Se	3,0	Не обнаружено	Не обнаружено
$PbSO_4PbSeO_4$	6,1		
$PbSeO_3$	0,9		
$PbS_{0,5}Se_{0,5}$	0,6		
$HgSeO_4$	7,7		
$HgSeO_4HgO$	0,7		
$HgSe_{0,7}S_{0,3}$	0,2		
$HgSe,$	1,3	11,2	13,0
$SeO_2$	4,4	Не обнаружено	
$Mg(HSeO_3)_2(H_2O)_3$		8,5	

ИК-спектроскопия (рисунок 3в) подтвердила наличие  $PbSO_4$  - 1175 (1174), 1057 (1059), 968, 632, 599  $\text{cm}^{-1}$  [26, 28, 31],  $PbSeO_4$  - 834, 800 (801)  $\text{cm}^{-1}$  [28], возможно есть и  $SeO_3^{2-}$  - 800 (801)  $\text{cm}^{-1}$  [28].

Выщелачивание шлама проводили последовательным выщелачиванием раствором соды с получением карбонатного кека и выщелачиванием его раствором азотной кислоты с получением селенового концентрата (далее: концентрат). Условия каждой операции приведены в таблице 2.

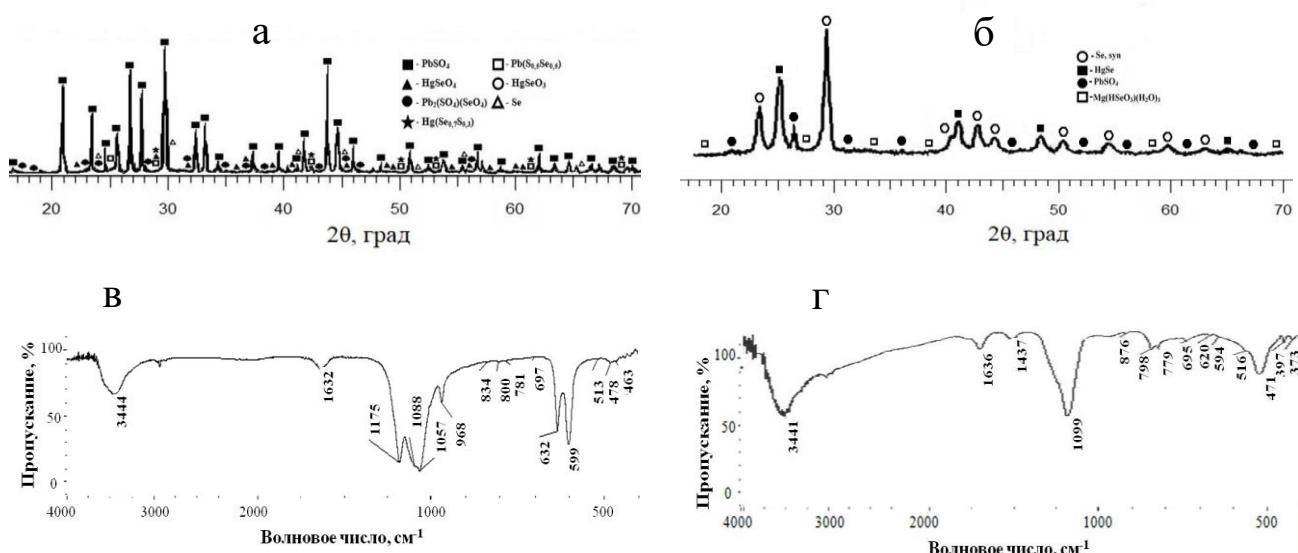


Рисунок 3 - Дифрактограммы: шлама За, кека 3б; ИК-спектры: шлама 3в, концентрата 3г

Фильтрация пульп от выщелачивания растворами карбонат натрия и азотной кислоты проходила без осложнений. Фильтраты от каждой операции выщелачивания и каждого реагента собирали в индивидуальные емкости. А концентраты от каждого опыта высушивали и растирали индивидуально, затем их объединили, тщательно перемешали, усреднили квартованием и отобрали среднюю пробу для анализа (2 параллельные пробы). Растворы также тщательно перемешали и отобрали пробы для анализа. Цвет раствора от выщелачивания содой - желтый цвет, азотной кислотой – светло-зеленый цвет, концентрата - черный. Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

Из таблицы 2 видно, что при выщелачивания шлама карбонатом натрия контролируемые элементы практически полностью остаются в карбонатном кеке. О чём свидетельствуют степени их извлечения в раствор, %: 0,23 Pb, 0,93 Se, 0,037 Hg. Азотной кислотой из карбонатного кека в раствор извлекается практически полностью только свинец (99,62 % от содержания в шламе). А селен и ртуть также практически полностью остаются в концентрате, содержание которых повышается соответственно с 12,5 до 59,16 мас. % и с 3,21 до 15,4 мас.%. Содержание свинца снижается с 51,17 до 0,41 мас. %.

РФА в концентрате обнаружены PbSO<sub>4</sub>, Se<sub>syn</sub>, HgSe (рисунок 3б). В одной из параллельных проб - и Mg(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Необходимо отметить, что фазовый состав концентрата и количество соединений в параллельных пробах

отличается незначительно. ИК-спектроскопией (рисунок 3г) в отличие от РФА не выявлено ни одного соединения или селенсодержащих групп, но зафиксирована группа SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (полосы поглощения: 1099, 620, 594 см<sup>-1</sup>) [26, 28], которая с учетом даже незначительного содержания свинца в концентрате подтверждает присутствие сульфата свинца в концентрате. Причиной противоречивых данных РФА и ИК-спектроскопии касательно вещественного состава соединений селена в концентрате является предназначение методов. Известно, что ИК-спектроскопия фиксирует группы, образованные за счет ковалентной связи их элементов. Сравнение вещественного состава селена в шламе и концентрате показало, что количество селенсодержащих соединений сократилось с 11 до 4 (таблица 1). Что подтверждается и наличием селена в обоих растворах (таблица 2). Извлечение селена в раствор из шлама карбонатом натрия, вероятно, обусловлено взаимодействием соединений PbSO<sub>4</sub>PbSeO<sub>4</sub>, PbSeO<sub>3</sub> и HgSeO<sub>4</sub> (аналогично PbSO<sub>4</sub>) и SeO<sub>2</sub> с образованием плохо растворимых карбонатов свинца и ртути и хорошо растворимых карбоната, селената и селениита натрия. Азотной кислотой предположительно окисляется Se<sub>syn</sub>.

За время проведения укрупнено-лабораторных испытаний по получению селенового концентрата из шлама, переработано 2,4 кг сухого шлама, содержащего мас.%: 51,2 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg; получено 422 г концентрата, содержащего 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg.

Извлечение селена из концентрата в раствор при атмосферном давлении раствором сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Условия: концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – 300 г/дм<sup>3</sup>, Т:Ж=1:5, температура – 80 °С, время – 2 ч. Пульпа фильтровалась хорошо, кек на фильтре промыли дистиллированной водой до pH=7. Фильтрат прозрачный темно-коричневого цвета, кек – черного цвета. Из фильтрата через некоторое время выпал тонкодисперсный осадок серого цвета, который отфильтровали, промыли водой и высушили до постоянного веса при 105 °С (рисунок 4). Цвет осадка после высушивания сохранился, но его частицы сформировались в легко растираемые конгломераты. Результаты анализов представлены таблице 3 и на рисунке 5.



Рисунок 4 - Осадок из фильтрата

Как видно из таблицы 3, раствором сульфита натрия из концентрата в раствор извлекается 76,84 % селена (68,8 % в виде растворимой соли и 8,04 % в виде элементного), а свинец и ртуть практически полностью (> 99 %) остаются в кеке. В кеке по данным РФА содержатся два вещества селена: элементный одной модификации (37,2 %) и селенид ртути (42,6 %). Из-за незначительного количества свинца в кеке РФА не обнаружил его соединения. Однако ИК-спектроскопия, как более чувствительный метод по сравнению с РФА, зафиксировала группу  $\text{SO}_4^{2-}$  (1101 см<sup>-1</sup> [26, 28]), которую можно отнести к сульфату свинца (рисунок 5в), но групп селена не выявила. Таким образом, в кеке от выщелачивания селенового концентрата содержатся в основном  $\text{HgSe}$ , Se и в очень незначительном количестве  $\text{PbSO}_4$ .

Селен в осадке (содержание 86,99 мас. %, таблица 3) по данным РФА (рисунок 5б) находится в двух его модификаций: Se (74,4 %) и  $\text{Se}_{\text{syn}}$  (21,9 %). Наличие сульфита натрия объясняется недостаточной отмыvkой осадка от раствора. ИК-спектр осадка не приводится: не зафиксировано селенсодержащих групп.

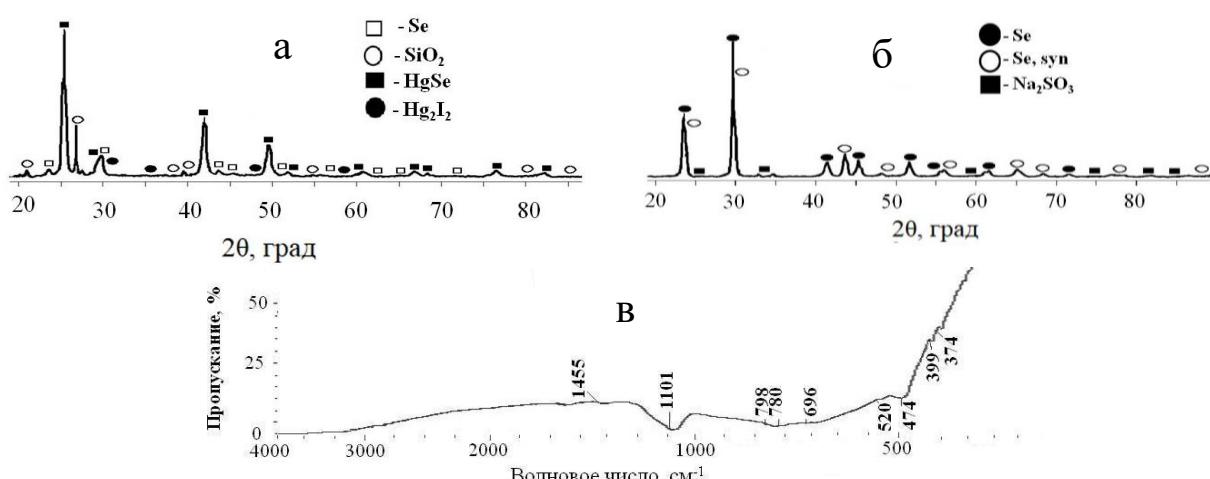


Рисунок 5 - Дифрактограммы: кека 5а, осадка 5б; ИК-спектр кека 5в

Таблица 3 - Поведение свинца, селена и ртути при выщелачивании селенового концентрата сульфитом натрия

Раствор						Кек					
концентрация, г/дм <sup>3</sup>			извлечение, %			выход, %	содержание, мас. %			извлечение, %	
Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg		Pb	Se	Hg	Pb	Se
Концентрат											
						0,41	59,16	15,4			
Раствор сульфита натрия											
0,004	81,4	0,012	0,48	68,8	0,04						
Кек						46,72	0,88	29,56	32,8	99,07	23,34
Осадок из фильтрата						5,36	0,03	86,99	0,16	0,37	8,04
											0,05

Переход селена в раствор, о чем свидетельствует его концентрация в растворе (81,4 г/дм<sup>3</sup>), обусловлен взаимодействием элементного селена с сульфитом натрия по реакции [19]:



Реакция обратимая: при высоких температуре и концентрации сульфита натрия реакция сдвинута вправо, при снижении этих параметров влево. Поэтому по мере охлаждения раствора из него и выпал частично элементный селен.

Таким образом, сульфитом натрия в условиях проведения эксперимента в раствор селективно извлекается только элементный селен, извлечение которого из концентрата составило более 76,7 %, из шлама – 75,3 %. Выход кека от шлама составил 9,69 %, селен в кеке остается в виде селенида ртути и частично в виде элементного.

Извлечение селена из концентрата в раствор при выщелачивании гидроксидом натрия в автоклавах. Условия проведения: концентрация раствора гидроксида натрия - 50 и 200 г/дм<sup>3</sup>, Т:Ж=1:7, температура - 230 °C, время 7 ч. Пульпа в обоих случаях фильтровалась очень медленно. Фильтраты – мутные, темно-коричневого цвета. Влажные кеки – темно-серые; сухие – черные. Со временем из обоих фильтратов выпали осадки серого цвета, но фильтраты оставались мутными. Выделить осадки фильтрацией или центрифугированием не получилось. Из промвод от промывки кеков также выпали осадки, но разного цвета: коричневый (50 г/дм<sup>3</sup> NaOH), взвесь красного цвета (200 г/дм<sup>3</sup> NaOH). Возникли трудности и при анализе контролируемых элементов в растворах. Поэтому было принято решение выпарить по 50 см<sup>3</sup> фильтратов, нейтрализованных соляной кислотой, до сухого состояния (далее: соли). Соли взвесили и подготовили для установления элементного и вещественного составов. Извлечение в раствор селена, свинца и ртути даются только по кекам (таблица 4).

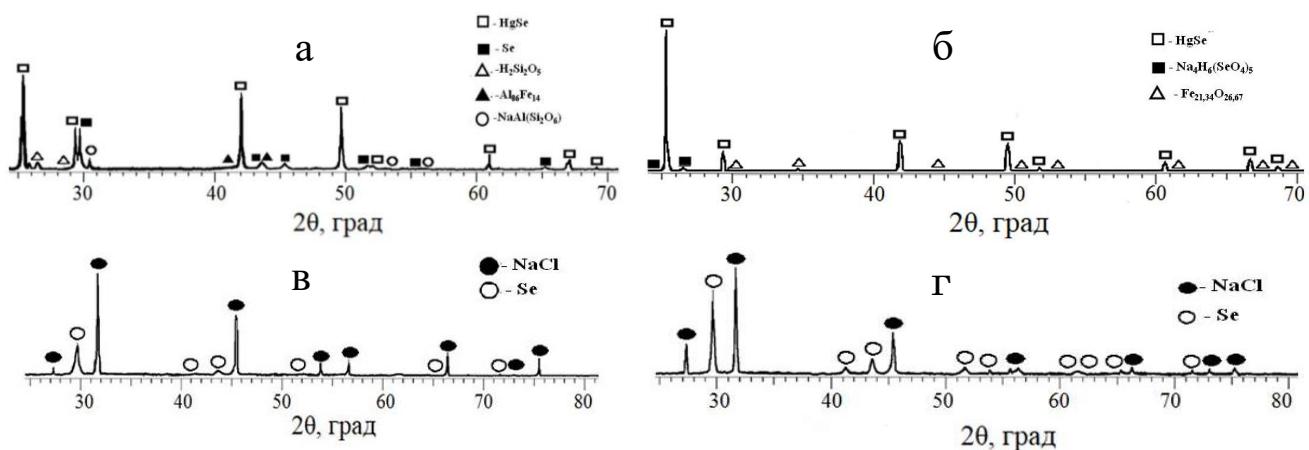
Из таблицы 4 видно, что гидроксидом натрия в раствор извлекаются свинец и селен, а ртуть практически полностью остается в кеке. Концентрация этого реагента оказывается на выходе кеков и их вещественном составе (рисунки ба и 6б); степени извлечения элементов, перешедших в раствор. Так, с ее повышением сокращается выход кека (39,03 и

22,67 %) и содержание селена (42,91 и 27,01 мас.%), но увеличивается содержание свинца (0,39 и 0,46 мас.%), ртути (39, 28 и 67,64 мас. %). Извлечение в раствор из концентрата, рассчитанное по кеку, составило, %. 63,22 и 74,88 Pb, 71,69 и 89,65 Se, 0,43 и 0,44 Hg.

Гидроксидом натрия извлекается только элементный селен, селенид ртути, который независимо от его концентрации остается в кеках, что хорошо согласуется с данными таблицы 4 и подтверждается РФА (рисунок ба и 6б) Причем селен извлекается из концентрата практически полностью только раствором гидроксида натрия с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>. В кеке, как видно из рисунка 6б, основное соединение - селенид ртути, но образовалось и новое соединение - Na<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>. По данным ИК-спектроскопии в обоих кеках отсутствуют селенсодержащие группы, потому спектры не приводятся.

В солях по данным РФЛ, содержатся, мас. %: 25,7 Cl, 19,2 Na, 17,1 Se, 6,8 Si, 0,34 Mg, 0,42 S, 0,34 I, 0,02 Te, 0,035 K, 0,01 Ni, 0,035 Cu, 0,05 Zn, 0,02 Hg и Pb. Содержание элементов в солях, подтверждает извлечение из концентрата в раствор селена и свинца. А также и кремния, который есть и в шламе (1,87 мас. %) и концентрате (5,83 мас. %). В зависимости от концентрации гидроксида натрия содержание кремния в кеках снизилось с 5,83 до 3,62 мас. % (50 г/дм<sup>3</sup>) и до 0,35 мас. % (200 г/дм<sup>3</sup>). По данным РФА в солях (рисунки 6б и 6г) основными соединениями являются хлорид натрия (71,86 и 45,94 %) и элементный селен (28,14 и 54,06 %). В отличие от РФА методом ИК-спектроскопии (рисунок 7) обнаружены органические соединения: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1417, 1340, 473 см<sup>-1</sup>), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>4</sub> (1417, 1340, 1322, 941, 775 см<sup>-1</sup>) [33]), сульфат-ион (1101, 619 см<sup>-1</sup> [26, 28]) и предположительно SiO<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O (1101, 473 см<sup>-1</sup> [31, 33]).

Химический состав растворов объясняет плохую фильтрацию растворов наличием в них коллоидной кремневой кислоты и коричневый цвет – солей натрия гуминовых веществ (ГВ). ГВ – многоосновные кислоты, содержащие карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот и серосодержащие группы в углях и других природных объектах [34]. Наличие соли натрия ГВ в растворах обусловлено взаимодействием угля с гидроксидом натрия [35], а после их нейтрализации образуется кислота C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (этилендиаминтетрауксусная кислота) и



а, в - 50 г/дм<sup>3</sup> NaOH; б, г: - 200 г/дм<sup>3</sup> NaOH  
Рисунок 6 - Дифрактограммы: кеков (а, б) и солей (в, г)

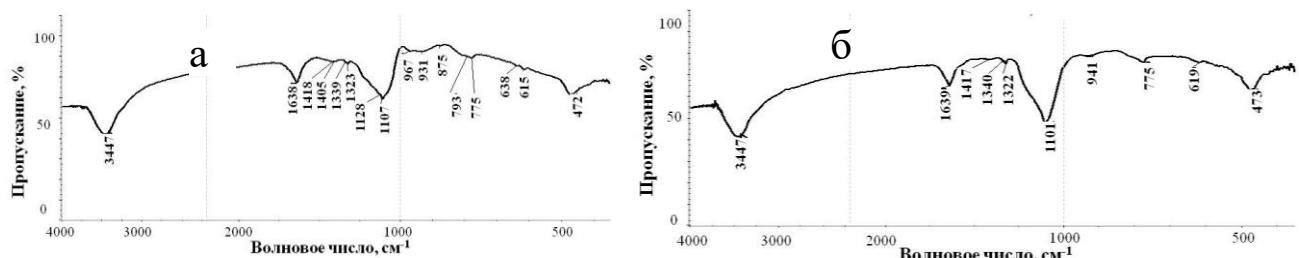


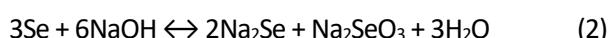
Рисунок 7 - ИК-спектры солей (а – 50 г/дм<sup>3</sup> NaOH, б - 200 г/дм<sup>3</sup> NaOH)

Таблица 4 - Содержание свинца, селена и ртути в концентрате и кеках и степени их извлечения

Продукт	Выход кека, %	Содержание, мас. %			Извлечение в кеке, %			Извлечение в раствор по кеку, %		
		Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg
Концентрат										
		0,41	59,16	15,40						
Концентрация гидроксида натрия - 50 г/дм <sup>3</sup>										
Кек - 1	39,03	0,39	42,91	39,28	36,68	28,31	99,57	63,22	71,69	0,43
Концентрация гидроксида натрия - 200 г/дм <sup>3</sup>										
Кек - 2	22,67	0,46	27,01	67,64	25,12	10,35	99,56	74,88	89,65	0,44

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub> (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Из сопоставления данных РФА и ИК-спектроскопии гидроксидом натрия из концентрата в раствор извлекается элементный селен и свинец по реакциям [36 - 38]:



В соответствии с реакцией (2) взаимодействие элементного селена протекает с образованием хорошо растворимых солей селенида и селенита

натрия. Однако по данным РФА анализа в солях, полученных выпариванием растворов, эти соли отсутствуют, есть элементный селен (рисунок 6в и бг). Очевидно, изменение условий привело к трансформации селена, содержащегося в солях, в элементное состояние, так как реакция (2) обратима.

Таким образом, автоклавным выщелачиванием концентрата раствором гидроксида натрия (не зависимо от содержания) в раствор извлекаются элементный селен, свинец, кремний и гуминовые вещества. Извлечение селена из концентрата (200 г/дм<sup>3</sup> NaOH) составило 89,65 %, из шлама – 88,06 %; выход кека от шлама составил 4,7 %. Селен в кеке остается в виде сульфида ртути. Однако при высоком извлечении

селена из шлама в раствор этот способ обладает существенными недостатками: сложная аппаратура, трудность ее обслуживания, плохая фильтрация пульпы, сложный состав раствора для дальнейшей его переработки.

## Выводы

Проведены укрупненно лабораторные испытания получения селенового концентрата из шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода. Последовательны выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия, азотной кислоты переработано 2,4 кг сухого шлама, содержащего, мас.% 51,17 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg; получено 0,42 кг селенового концентрата состава, мас %: 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg. Показатели, %: выход концентрата – 20,74; извлечение : 0,81 Pb, 98,23 Se, 99,5 Hg.

Из концентрата, содержащего элементный селен и селенид ртути, растворами сульфита и гидроксида натрия выщелачивается только элементный селен.

Показатели выщелачивания концентрата раствором сульфита, %: выход кека – 46,72; извлечение в раствор: 76,84 Se, 0,48 Pb, 0,04 Hg. Со временем из раствора элементный селен (8,04 %). Эти же показатели относительно шлама, %: выход

кека – 9,69; извлечение в раствор: 75,48 Se, 0,004 Pb, 0,04 Hg.

Показатели автоклавного выщелачивания концентраты раствором гидроксида натрия (200 г/дм<sup>3</sup>), %: выход кека – 22,67; извлечение в раствор: 89,65 Se, 74,88 Pb, 0,44 Hg. Эти же показатели относительно шлама, %: выход кека – 4,7; извлечение в раствор: 88,07 Se, 0,6 Pb, 0,43 Hg. Однако этот метод из-за сложной конструкции аппаратуры, трудности ее обслуживания, плохой фильтрация пульпы, сложного состава раствора для дальнейшей переработки, несмотря на высокие технологические показатели, не приемлем для реализации на практике.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и образования Республики Казахстан по программе «Разработка и реализация инновационных технологий, обеспечивающих повышение извлечения цветных, благородных, редких, редкоземельных металлов и решение производственных задач промышленных предприятий Республики Казахстан на 2018-2020 годы»*

**Конфликт интересов.** От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

## Obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric acid workshop of the Balkhash copper plant and extracting selenium from it into solution

\*Zagorodnyaya A. N., \* Sharipova A. S., Linnik X. A., Ruzakhunova G. S.

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

\* Corresponding author email: a\_sharipova@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

### ABSTRACT

The article presents the results of large-scale laboratory tests of obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric acid workshop (hereinafter: slime) of the Balkhash copper smelting plant and the extraction of selenium from it into solution. This slime, in contrast to similar slime from non-ferrous metallurgy plants, significantly differs in chemical and material compositions, especially in the selenium content (4.6 - 12.5 wt.%). Involving it in the production sphere will increase the production of selenium by more than 20% from that obtained by the plant from copper electrolyte slime. The slime is washed with water to remove sulfuric acid, dried at 105 ° C. Selenium concentrate was obtained by sequential leaching of slime with solutions of sodium carbonate and nitric acid, selenium from the concentrate was leached with solutions of sodium sulfite (atmospheric pressure) and sodium hydroxide (high pressure, autoclave leaching). Slime, concentrate, cakes, precipitates isolated from solutions, and solutions were analyzed using modern devices of a new generation: An Optima-8300 inductively coupled plasma spectrometer, an Axios X-ray fluorescence spectrometer, an Optima 2000 atomic emission spectroscope, a D8 Advance diffractometer, a D8 Advance infrared spectrometer Avatar 370. From the slime containing, wt. %: 51.2 Pb, 12.5 Se, 3.21 Hg and other elements, a selenium concentrate was obtained with the composition, wt. %: 0.41 Pb, 59.16 Se, 15.4 Hg. The technological indicators for obtaining a concentrate are given, %: concentrate yield - 20.74, Pb recovery - 0.81, Se - 98.23, Hg - 99.50. According to XRD and IR spectroscopy, the concentrate contains elemental selenium and mercury selenide from 10 selenium substances contained in the slime (given

Received: 05 August 2020

Peer-reviewed: 26 August 2020

Accepted: 13 October 2020

in the article). The extraction of selenium from the concentrate into the solution was, %: sodium sulfite - 76.84, sodium hydroxide - 89.65. The pulp from opening the concentrate with sodium hydroxide solution was filtered very poorly. The filtrates contained a colloidal suspension, which could not be filtered off either under vacuum or centrifugation. Therefore, to determine the qualitative and material composition of the filtrates, salts were obtained by evaporating a certain and then neutralized volume to dryness. It was found that only elemental selenium is leached from the concentrate by solutions of both reagents, while mercury selenide remains in the cakes. Moreover, over time, elemental selenium partially precipitated again from selenium-containing sodium sulfite solutions; the salts contain only elemental selenium. An explanation is given for the transition of soluble selenium salts to its elemental state. Despite the higher recovery of selenium from the concentrate by leaching in autoclaves, taking into account the equipment, the complexity of its maintenance, filtration of the pulp and the chemical composition of the filtrate, it is preferable to use the method of leaching with sodium sulfite.

**Keywords:** slime, selenium, lead, mercury, concentrate, leaching, nitric acid, carbonate, sulfite, and sodium hydroxide.

**Zagorodnyaya Alina Nikolaevna**

**Information about authors:**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Rare Scattered Elements, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-8252-8954>, e-mail: alinazag39@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

**Sharipova Ainash Sugurbekovna**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Rare Scattered Elements, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-2618-9521>, e-mail: a\_sharipova@mail.ru;

**Linnik Xeniya Alexandrovna**

Master, Engineer of the Laboratory of Rare Scattered Elements, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-0683-1409>, e-mail: xenija\_linnik@mail.ru, k.linnik@satbayev.university

**Ruzakhunova Galiya Suleymenovna**

Candidate of Chemical Sciences, head of Laboratory of physical methods of analysis, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-5843-662X>, e-mail: galiya\_suleyman@mail.ru

## Балқаш мыс зауытының күкірт қышқылы цехындағы шламнан селен концентратын және ондағы ерітіндіден селенді бөліп алу

\* Загородняя А. Н., \* Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С.

Сатбайев университеті, Металлургия және Кен байту институты, Алматы, Қазақстан

\* Corresponding author email: a\_sharipova@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Балқаш мыс зауытының күкірт қышқылы цехынан шламынан (әрі қарай: шлам) селен концентратын және ондағы ерітіндіден селенді бөліп алғандағы ірілендірілген-зертханалық сынақтың нәтижелері көлтірілді. Бұл шламның түсті металлургия зауыттарының шламдарынан химиялық және заттық құрамы жағынан, әсіресе селеннің үлесі бойынша (4,6 - 12,5 мас. %) айырмашылығы бар. Бұл шламды өндіріске қатыстыратын болсақ, зауыттың мыс электролитті шламына қарағанда, селеннің шығарылуы 20%-дан аса жоғарылады. Шлам күкірт қышқылынан сүмен жуы арқылы бөлінеді, одан әрі 105 °C кептіріледі. Селен концентраты шламды натрий карбонатының және азот қышқылының ерітінділерімен кезек кезек шаймалау арқылы алынды, концентраттан селен натрий сульфиті (атмосфералық қысым) және натрий гидроксиді (жоғарғы қысым, автоклавты шаймалау) ерітінділерімен шаймалау арқылы алынды. Индуктивті-байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиондық спектрометр Optima-8300, рентгенофлуоресцентты толқынды-дисперсионды спектрометр Axios, атомды – эмиссионды спектроскоп Optima 2000, дифрактометр D8 Advance, ИК – Фурье спектрометр Avatar 370 сияқты жаңа заманауи қондырыларды пайдалану арқылы ерітіндіден бөлінген шлам, концентрат, сүзінди, тұнба және ерітінді талданды. Массальық үлесі: 51,2 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg және басқада элементтер бар шламнан, мас. құрамы, %: 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg селен концентраты алынды. Алынған концентраттағы технологиялық көрсеткіштер мынадай болды, %: концентраттың шығымы - 20,74, бөліп алынуы Pb - 0,81, Se - 98,23, Hg - 99,50. Концентратта ИК-спектроскопия және РФТ көрсеткіштері бойынша, селеннің 10 затынан шламда (мақалада көлтірілген) элементті селен мен сынап селениді қалды. Концентраттан селеннің ерітіндіге бөлініү: натрий сульфитімен - 76,84 % ды, натрий гидроксидімен - 89,65 %-ды құрады. Концентраттан натрий гидрооксиді ерітіндісімен алынған қойыртпак (пульпа) өте нашар сүзілді. Сүзгіде (фильтрде) коллоид түріндегі жүзгін болғандықтан, ол вакууммен де, центrifугамен де сүзілмеді. Сондықтан, сүзіндінің сапалық және заттық құрамын анықтау үшін тұздар алынды, содан кейін

Мақала келді: 05 тамыз 2020  
Рецензенттен өтті: 26 тамыз 2020  
Қабылданды: 13 қазан 2020

олар белгілі бір мөлшерде буландырып, содан кейін олар бейтараптандырылып көлемі кебү деңгейіне дейін жеткізілді. Екі (қос) реагент ерітінділерімен концентраттан тек элементті селен шаймаланады, ал сынап селениді сузіндіде қалады. Сондай-ақ, натрий сульфитінің селенқұрамды ерітінділерінен біраз уақыттан кейін қайтадан элементтік селен тұндырылды, ал тұздарда тек элементтік селен болады. Ерітін селен тұздары біртіндеп оның элементтік күйге ауысатындағы жайлы түсінкеме берілді. Құрал-жабдықты, оны күтіп ұстаудың курделілігін, қоюыртпакты сузуді және фильтрттывң химиялық құрамын ескере отырып, автоклавтарда ерітінділеу арқылы концентраттан селеннің бөлінүү жоғары болғанына қарамастан, натрий сульфитімен ерітінділеу әдісін қолданған дұрыс.

**Түйін сездер:** шлам, селен, қорғасын, сынап, концентрат, ерітінділеу, азот қышқылы, карбонат, натрий сульфиті мен гидроксиді.

**Авторлар туралы ақпарат:**

**Загородня Алина Николаевна**

Техника ғылымдарының докторы, профессор, сирек шашыраңқы элементтер зертханасының бас ғылыми қызметкері, Satbayev University, Металлургия және кен байту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, <https://orcid.org/0000-0002-8252-8954>, e-mail: alinazag39@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

**Шарипова Айнаш Сугурбековна**

Техника ғылымдарының кандидаты, сирек шашыраңқы элементтер зертханасының аға ғылыми қызметкері, Satbayev University, Металлургия және кен байту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, <https://orcid.org/0000-0002-2618-9521>, e-mail: a\_sharipova@mail.ru;

**Линник Ксения Александровна**

Магистр, сирек шашыраңқы элементтер зертханасының инженери, Satbayev University, Металлургия және кен байту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, <https://orcid.org/0000-0002-0683-1409>, e-mail: xenija\_linnik@mail.ru, k.linnik@satbayev.university

**Рузахунова Галия Сулейменовна**

Техника ғылымдарының кандидаты, физикалық талдау әдістері зертханасының менгерушісі, Satbayev University, Металлургия және кен байту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, <https://orcid.org/0000-0002-5843-662X>, e-mail: galiya\_suleyment@mail.ru

**Ссылка на данную статью:** Загородня А. Н., Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С. Получение из шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода селенового концентрата и извлечение из него селена в раствор // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. -2020. №4( 315), стр. 11-24. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.32>

**Cite this article as:** Zagorodnyaya A. N., Sharipova A. S., Linnik X. A., Ruzakhunova G. S. Poluchenie iz shlama sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo mednogo zavoda selenovogo kontsentrata i izvlechenie iz nego selena v rastvor [Obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric acid workshop of the Balkhash copper plant and extracting selenium from it into solution]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 11-24. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.32>

## Литература

- [1] Linnik X. A., Amanzholova L. U., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. Balkhash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. - 2017. - № 4. - P. 42 – 48.
- [2] Загородня А.Н. Шлам сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода – альтернативный источник получения селена на предприятии // Комплексное использование минерального сырья. - 2018. - № 4. - С. 46-54.
- [3] Загородня А. Н., Абишева З. С., Шарипова А. С., Жумабеков Ж. Ж. Полупромышленные испытания сорбционной технологии извлечения рения из сточных вод от промывки металлургических газов Балхашского медного завода // Цветные металлы. - 2016. - № 1. - С. 49–53. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.29>
- [4] Линник К.А., Шарипова А.С., Загородня А.Н., Аманжолова Л.У., Акчулакова С.Т. Состав шлама сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Химия и материаловедение. - 2019. - №1 (10). - Вып. 3. - С. 181-190.
- [5] Linnik X.A., Sharipova A.S., Zagorodnyaya A.N. A slurry emission off a pulp appeared after metallurgic gases wash of balkhash copper smelting plant by spinning // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'ya. - 2019. - № 2. - С. 5-13. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.11>
- [6] Загородня А.Н., Линник К.А., Шарипова А.С., Акчулакова С.Т. Подготовка шлама сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода для изучения вещественного состава селена // Химическая технология. - 2019. - Т. - 20. - № 10. - С. 462-468. DOI: 10.31044 / 1684-5811-2019-20-10-469-474.
- [7] Загородня А.Н., Шарипова А.С., Линник К.А. Пульпа Балхашского сернокислотного производства – ценное техногенное сырье для извлечения рения и селена // Матер. XXIV Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 9-12 апреля 2019 г. - С. 309-313.
- [8] Zagorodnyaya, A.N., Sharipova, A.S., Linnik, X. A., Amanzholova L.U. Selection of a reagent to separate lead and selenium contained in the slime of the sulfuric acid workshop of Balkhash copper plant // International Journal of Mechanical and

- Production Engineering Research and Development (IJPERD). - 2020. - Vol. 10(2). - P. 1341-1352. DOI: 10.24247/ijperdapr2020128
- [9] Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. - 196 с. DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.410.
- [10] Арешина Н. С., Касиков А. Г., Мальц И. Э., Кузнецова В. Я. Утилизация некондиционных сернокислых растворов и пульп газоочистки комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» // Цветная металлургия. - 2008. - № 8. - С. 32–38.
- [11] Касиков А. Г., Арешина Н. С., Мальц И. Э. Разработка процессов утилизации и комплексной переработки промпродуктов газоочистки медного производства ОАО «Кольская ГМК» // Инновационные достижения и решения для усовершенствования технологических процессов на предприятиях горно-металлургического комплекса: сб. ст. — Санкт-Петербург, 2008. - С. 28–32.
- [12] Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э. Изучение поведения селена и осмия при экстракционной переработке растворов газоочистки комбината "Североникель" ОАО "Кольская ГМК" и определение оптимальных методов концентрирования этих элементов. // В сборнике: новые подходы в химической технологии и практика применения пр оцессов экстракции и сорбции. материалы 1-ой научно-практической конференции. 2009. - С. 32-34
- [13] Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э. Изучение возможности получения дополнительной селеновой продукции из промпродуктов и отходов медно-никелевой технологии // Всероссийская научная конференция с международным участием. Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов. Материалы научной конференции. 2010. - С. 27-29.
- [14] Арешина Н. С., Касиков А. Г., Мальц И. Э., Зенкевич Т. Р. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. - 2011. - № 11. - С. 62–65.
- [15] Kasikov A. G., Areshina N. S. New engineering solutions in utilization of gas purification products of the Kola MMC copper process // Fundamental science and technology — promising developments. — North Charleston, - 2013. - Vol. 2. - P. 147–150.
- [16] Арешина Н. С., Касиков А. Г., Дрогобужская С. В., Волчек К. М. Гидрометаллургическая переработка селеновых кеков медно-никелевого производства // Химическая технология. - 2013. - № 11. - С. 651–657.
- [17] Арешина, Н. С., Касиков А. Г. Возможности получения дополнительной продукции при решении проблем утилизации медью содержащих отходов и возвратных продуктов газоочистки на комбинате «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» // Север и рынок: формирование экономического порядка. - 2014. - № 3. - С. 101–103.
- [18] Касиков А. Г., Арешина, Н. С. К вопросу утилизации растворов системы очистки пылегазового потока медно-никелевого производства // Труды XIV Всероссийской научной конференции с Международным участием «Ферсмановская научная сессия». (Апатиты, 3–4 апреля 2017 г.). - 2017. - С. 380–382.
- [19] Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды М: Наука, 1964. - 320 с.
- [20] Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М: Металлургия, 1968. - 339 с.
- [21] Грейвер Т.Н., И.Г. Зайцева И.Г., Косовцева М.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Металлургия, 1977. - 296 с.
- [22] Васильев Б.Т., Отважина М.И. Производство серной кислоты. М.: Химия, 1985. - 383 с.
- [23] Мастиюгин С. А., Набойченко С. С. Переработка межэлектролитных шламов: эволюция технологии. // Металлургия цветных металлов. - 2012. - № 5. - С. 15–21.
- [24] Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. Москва: Наука, 1971. - 251 с.
- [25] Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction date.
- [26] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 2009. P. 419.
- [27] Сильверстейн Р., Басслер Т, Моррил Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир. 1977. - 592 с.
- [28] Farmer V. C. The Infrared spectra of minerals, Mineralogical society, 41 queen's gate. London. 1974. - 539 р.
- [29] Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, М.: Высшая школа. 1971. - 264 с.
- [30] Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, Ленинград: Химия. 1967. - 168 с.
- [31] Moenke H. Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, - 394 р.
- [32] HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008.
- [33] HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra) Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008.
- [34] Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2004. – 248 с.
- [35] Кадырова А. Б., Маркабаева А. Г., Ешова Ж. Т., Каирбеков Ж. К., Акбаева Д. Н. Исследование каталитических свойств гуминовых кислот в реакциях жидкофазного окисления сульфита натрия // Вестник Кемеровского государственного университета - 2013. - № 3 (55). - Т. 3. - С. 82-87.
- [36] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. - 432 с.
- [37] Рюмин А.И., Миронкина Н.В. Исследование кинетических закономерностей растворения сульфата свинца в растворах хлорида и гидроксида натрия // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2013. - № 3. - С. 450-454.
- [38] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях. Справочник. М.: Дрофа, 2007. - 637.с

## Reference

- [1] Linnik X. A., Amanzholova L. U., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. Balkhash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources.* 2017. № 4. P. 42 – 48. (in Eng.)
- [2] Zagorodnyaya A. N. *Shlam sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda – al'ternativnyj istochnik poluchenija selena na predpriyatiu* (Slime from sulfuric acid shop of Balkhash copper-smelting factory – alternative source for production of selenium at the enterprise. Review) // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources.* 2018. №4. P. 46-54. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.29> (in Russ.)
- [3] Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sharipova A. S., Zhumabekov Zh. Zh. *Polupromyshlennye ispytaniya sorbsionnoj tekhnologii izvlecheniya reniya iz stochnykh vod ot promyvki metallurgicheskikh gazov Balkashskogo mednogo zavoda* (Semi-industrial tests of sorption technology for extracting rhenium from wastewater from washing metallurgical gases of the Balkhash Copper Plant) // *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals.* 2016. № 1. P. 49-53. (in Russ.)
- [4] Linnik K. A., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N., Amanzholova L. U., Akchulakova S. T. *Sostav shlama sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda* (Composition of sulfuric acid workshop's slime of Balkhash copper-smelting plant) // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Khimiya i materialovedenie* (Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Chemistry and Materials Science). 2019. № 1 (10). Issue. 3. P. 181-190. (in Russ.)
- [5] Linnik X. A., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. A slurry emission off a pulp appeared after metallurgic gases wash of balkhash copper smelting plant by spinning // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'ya = Complex Use of Mineral Resources.* 2019. № 2. C. 5-13. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.11> (in Eng.)
- [6] Zagorodnyaya A. N., Linnik X. A., Sharipova A. S., Akchulakova S. T. *Podgotovka shlama sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda dlya izuchenija veshchestvennogo sostava selena* (Preparation of slime from the sulfuric acid shop of the Balkhash copper-smelting plant for the study of the material composition of selenium) // *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical engineering.* 2019. T. 20. № 10. P. 462-468. DOI: 10.31044 / 1684-5811-2019-20-10-469-474. (in Russ.)
- [7] Zagorodnyaya A. N., Sharipova A. S., Linnik X. A. *Pul'pa Balkhashskogo sernokislotnogo proizvodstva – tsennoe tekhnogennoe syr'e dlya izvlecheniya reniya i selena* (Pulp of the Balkhash sulfuric acid production is a valuable technogenic raw material for the extraction of rhenium and selenium) // *Mater XXIV Mezhd. Nauchno-tekhn. Konf. «Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennego syr'ya»* (Mater. XXIV Int. scientific and technical. conf. "Scientific foundations and practice of processing ores and technogenic raw materials."). Ekaterinburg, 9-12 aprelya 2019 g. P. 309-313. (in Russ.)
- [8] Zagorodnyaya A. N., Sharipova A.S., Linnik X. A., Amanzholova L.U. Selection of a reagent to separate lead and selenium contained in the slime of the sulfuric acid workshop of Balkhash copper plant // *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)* 2020. P. 1341-1352. DOI: 10.24247/ijmperdapr2020128 (in Eng.)
- [9] Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizatsiya i kompleksnaya pererabotka produktov i otkhodov gazoochistki medno-nikelevogo proizvodstva* (Utilization and complex processing of products and waste gas cleaning of copper-nickel production). Apatity: FIC KNC RAN, 2019. 196 s. DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.410. (in Russ.)
- [10] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E., Kuznetsov V. Ya. *Utilizatsiya nekonditsionnykh sernokislykh rastvorov i pul'p gazoochistki kombinata «Severonikel» OAO «Kol'skaya GMK»* (Utilization of substandard sulfuric acid solutions and slurries of gas cleaning of the Severonikel Combine, OJSC Kola MMC) // *Tsvetnaya metallurgiya = Non-ferrous metallurgy.* 2008. № 8. P. 32-38 (in Russ.)
- [11] Kasikov A. G., Areshina N. S., Mal'ts I. E. *Razrabotka protsessov utilizatsii i kompleksnoi pererabotki promproduktov gazoochistki mednogo proizvodstva OAO «Kol'skaya GMK»* (Development of recycling processes and integrated processing of industrial products from gas cleaning of copper production at OJSC Kola MMC) // *Innovatsionnye dostizheniya i resheniya dlya usovershenstvovaniya tekhnologicheskikh protsessov na predpriyatiyakh gorno-metallurgicheskogo kompleksa: sb. st. (Innovative achievements and solutions for improving technological processes at enterprises of the mining and metallurgical complex collection of articles) – Sant-peterburg, 2008. P. 28-32. (in Russ.)*
- [12] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E. *Izuchenie povedeniya selena i osmiya pri ekstraktionskoj pererabotke rastvorov gazoochistki kombinata «Severonikel» OAO «Kol'skaya GMK» i opredelenie optimal'nykh metodov kontsentrirovaniya ehtikh elementov* (Study of the behavior of selenium and osmium during the extraction processing of gas cleaning solutions of the Severonikel plant of the Kola MMC and determination of the optimal methods for the concentration of these elements) // *V sbornike : novye podkhody v khimicheskoj tekhnologii i praktika primeneniya protsessov ekstraktcii i sorbsii. Materialy 1-oj nauchno-prakticheskoy konferentsii.* (New approaches in chemical technology and the practice of using extraction and sorption processes. materials of the 1st scientific and practical conference) 2009. P. 32-34. (in Russ.)
- [13] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E. *Izuchenie vozmozhnosti poluchenija dopolnitel'noj selenovoj produktsii iz promproduktov i otkhodov medno-nikelevoj tekhnologii* (Study of the possibility of obtaining additional selenium products from industrial products and waste of copper-nickel technology) // *Vserossijskaya nauchnaya konferentsiya s mezdunarodnym uchastiem. Issledovaniya i razrabotki v oblasti khimii tekhnologii funkcionakmnykh materialov. Materialy nauchnoj konferentsii.* (All-Russian scientific conference with international participation. Research and development in the field of chemistry and technology of functional materials. Materials of the scientific conference.) 2010. P. 27-29 (in Russ.)

- [14] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E., Zenkevich T. R. *Izvlechenie selena iz produktov gazoochistki OAO «Kol'skaya GMK»* (Selenium recovery from gas cleaning products of Kola MMC) // *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals.* 2011. № 11. P. 62-65. (in Russ.)
- [15] Kasikov A. G., Areshina N. S. New engineering solutions in utilization of gas purification products of the Kola MMC copper process // Fundamental science and technology — promising developments. — North Charleston, 2013. Vol. 2. P. 147–150. (in Eng.)
- [16] Areshina N. S., Kasikov A. G., Drogobuzhskaya S. V., Volchek K. M. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka selenovykh kekov medno-nikelevogo proizvodstva* (Hydrometallurgical processing of selenium cakes of copper-nickel production) // *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical engineering.* 2013. № 11. P. 651-657 (in Russ.)
- [17] Areshina N. S., Kasikov A. G. *Vozmozhnosti polucheniya dopolnitel'noj produktsii pri reshenii problem utilizatsii produktov med'soderzhashchikh otkhodov i vozvratnykh produktov gazoochistki na kombinate «Severonikel'* OAO «Kol'skaya GMK» (Opportunities for obtaining additional products when solving the problems of disposal of copper-containing waste and returnable gas cleaning products at the Severonikel Combine of OJSC Kola MMC) // *Sever i rynok: formirovaniye ekonomocheskogo poryadka* (The North and the Market: Forming the Economic Order). 2014. № 3. P. 101-103. (in Russ.)
- [18] Kasikov A. G., Areshina N. S. *K voprosu utilizatsii rastvorov sistemy ochistki pylegryazevogo potoka medno-nikelevogo proizvodstva* (On the issue of disposal of solutions of the system for cleaning the dust and gas stream of copper-nickel production) // *Trudy XIV Vserossijskoj nauchnoj konferentsii s Mezhdunarodnym uchastiem «Fersmanovskaya nauchnaya sessiya»* (Proceedings of the XIV All-Russian Scientific Conference with International Participation "Fersman Scientific Session"). (Apatity, 3-4 aprelya 2017 g.) 2017. P. 380-382 (in Russ.)
- [19] Chizhikov D. M., Schastlivyj V. P. *Selen i selenidy* (Selenium and selenides). Moscow: Nauka, 1964. 320 p. (in Russ.)
- [20] Kudryavtsev A. A. *Khimiya i tekhnologiya selena i tellura* (Chemistry and Technology of Selenium and Tellurium). Moscow: Metallurgiya, 1968. 339 p. (in Russ.)
- [21] Grejver T. N., Zajtseva I. G., Kosovtseva M. M. *Selen i tellur. Novaya tekhnologiya polucheniya i rafinirovaniya* (Selenium and tellurium. New technology for obtaining and refining). Moscow: Metallurgiya, 1977. 296p. (in Russ.)
- [22] Vasil'ev B. T. Otvagina M. I. *Proizvodstvo sernoj kislotoj* (Sulfuric acid production). Moscow: Khimiya, 1985. 383 p. (in Russ.)
- [23] Mastugin S. A., Nabojchenko S. S. *Pererabotka medeehlektrolitnykh shlamov: ehvolyutsiya tekhnologii* (Copper electrolyte sludge processing: technology evolution.) // *Metallurgiya tsvetnykh metallov = Metallurgy of non-ferrous metals.* 2012. № 5. P 15-21. (in Russ.)
- [24] Nazarenko I. I., Ermakov A. N. *Analiticheskaya khimiya selena i tellura* (Analytical chemistry of selenium and tellurium.). Moscow: Nauka, 1971. 251 p (in Russ.)
- [25] Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction date. (in Eng.)
- [26] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 2009. P. 419. (in Eng.)
- [27] Sil'verstejn R., Bassler T., Morril G. *Spektrometriceskaya identifikatsiya organicheskikh soedinenij* (Spectrometric identification of organic compounds). Moscow: Mir, 1977. 592 p. (in Russ.)
- [28] Farmer V. C. The Infrared spectra of minerals, Mineralogical society, 41 queen's gate. London. 1974. 539 p. (in Eng.)
- [29] Kazitsina L. A., Kupletskaya N. B. *Primenenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* (Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry). Moscow: Vysshaya shkola, 1971. 264 p. (in Russ.)
- [30] Bol'shakov G. F., Glebovskaya E. A., Kaplan Z. G. *Infrakrasnye spektry i rentgenogrammy geteroorganicheskikh soedinenij* (Infrared spectra and X-ray diffraction patterns of heteroorganic compounds). Leningrad: Khimiya, 1967. 168 p. (in Russ.)
- [31] Moenke H. Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, 394 p. (in Eng.)
- [32] HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008. (in Eng.)
- [33] HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra) Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008. (in Eng.)
- [34] Popov A. I. *Guminovye veshchestva: svojstva, stroenie, obrazovanie* (Humic substances: properties, structure, education.). St. Petersburg: Sant-Peterburgskij universitet, 2004. – 248 p. (in Russ.)
- [35] Kadyrova A. B., Markabaeva A. G., Eshova Zh. T., Kairbekov Zh. K., Akbaeva D. N. *Issledovanie kataliticheskikh svojstv guminovykh kislot v reaktsiyakh zhidkofaznogo okisleniya sul'fita natriya* (Study of the catalytic properties of humic acids in liquid-phase oxidation reactions of sodium sulfite) // *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Kemerovo State University.* 2013. № 3 (55). T. 3. P. 82-87. (in Russ.)
- [36] Zelikman A. N., Korshunov B. G. *Metallurgiya redkikh metallov* (Metallurgy of rare metals). Moscow: Metallurgiya, 1991. 432 p. (in Russ.)
- [37] Ryumin A. I., Mironkina N. V. *Issledovanie kineticheskikh zakonomernostej rastvorenija sul'fata svintsa v rastvorakh khlorida i gidroksida natriya* (Study of the kinetic regularities of the dissolution of lead sulfate in solutions of sodium chloride and hydroxide) // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. - 2013. - № 3. - P. 450-454. (in Russ.)
- [38] Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. *Neorganicheskaya khimiya v reaktsiyakh* (Inorganic chemistry in reactions). Spravochnik. Moscow: Drofa, 2007. 637 p. (in Russ.)



UDC 622.363.2; 622.648

DOI: 10.31643/2020/6445.33



IRSTI 52.13.07

## New solutions to the problems of stripping of ore bodies using inclined workings driven downward in conditions of increased water cut

<sup>1</sup> **Buktukov N.S., <sup>\*1</sup>Gumennikov E. S., <sup>2</sup>Asanov A.A., <sup>1</sup>Mashataeva G. A.**

<sup>1</sup>D. A. Kunayev Mining Institute, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Kyrgyz State University of Construction, Transport and Architecture n.a. N. Isanov, Bishkek, Kyrgyzstan

\* Corresponding author email: [gulzada\\_90\\_90@mail.ru](mailto:gulzada_90_90@mail.ru)

### ABSTRACT

The authors of this paper describe the face transport system that ensures the stripping of ore bodies using the underground development method with inclined narrow workings driven downward, including in conditions of increased water cut. The face transport system will allow the preparation of a new 500-thousand-ton mine with minimum general construction and mining construction works as well. The article contains an engineering study of the transition of the road heading to blastless continuous-flow methods of rock development using hydraulic impulse or mechanical shock machines, which are under development. For deep and ultra-deep developments starting from 250-300 m and deeper, a new technical solution is given for the construction of a downhole mine airlift with the lowest capital and operating costs and sufficiently high reliability and productivity. New technical solutions will ensure the radical transition of the technological concept of mining production from the drilling-and-blasting cyclic to blastless continuous-flow one.

**Keywords:** stripping of the deposit, inclined working, hydraulic impulse gun, breaking, hydraulic pipeline, air lift.

### Information about authors:

**Buktukov Nikolay Sadvakasovich**  
Academician of NAS RK, doctor. tech. sciences', professor, Branch of RSE "National Center For Integrated Mineral Processing of the Republic of Kazakhstan" "D. A. Kunayev Mining Institute" Almaty, Kazakhstan.  
Email: [n.buktukov@mail.ru](mailto:n.buktukov@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6370-8557>

**Gumennikov Evgeny Stepanovich**  
Senior researcher, Branch of RSE "National Center for Integrated Mineral Processing of the Republic of Kazakhstan" "D. A. Kunayev Mining Institute" Laboratory of technology of underground development of ore deposits, Almaty, Kazakhstan. Email: [e.qumennikov@mail.ru](mailto:e.qumennikov@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7564-444X>

**Asanov Arstanbek Avlezovich**  
Doctor of Technical Sciences, Professor, Kyrgyz State University of Construction, Transport and Architecture n.a. N. Isanov, Kyrgyzstan, 720024, Bishkek, ul. Maldybaeva 34b, e-mail: [Asanov52@mail.ru](mailto:Asanov52@mail.ru)

**Mashataeva Gulzada Alibekovna**  
Master, Branch of RSE "National Center For Integrated Mineral Processing of the Republic of Kazakhstan" "D. A. Kunayev Mining Institute" Laboratory of technology of underground development of ore deposits, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9363-631X> E-mail: [gulzada\\_90\\_90@mail.ru](mailto:gulzada_90_90@mail.ru)

### Introduction

This research contains an engineering study of transition of road heading to blastless continuous-flow methods of rock development using hydraulic impulse or mechanical shock machines, which are under development. New rock cutting machines are designed for blastless continuous breaking of hard and hardest rocks right in the face [1, 2, 3, 4]. These new tools give the opportunity to use the most efficient and safe pipeline transportation on inclined drives to deliver the developed rock from the face to the surface [5, 6, 7]. The developed new technical proposals and methods of mining operations are aimed at technical and technological support of the replenishment of the mineral resources in the

Republic of Kazakhstan and the preservation of the industrial potential of processing enterprises with due account for the current trend of depletion of large deposits.

At the territory of Kazakhstan, mainly in undeveloped areas, there are several thousands of small gold, and rare metal deposits, which due to their limited reserves, geological conditions of occurrence, and the composition of useful components are classified either as marginal or unrecoverable ones.

One of the main tasks of the mining industry, specializing mainly on hard ores and rocks, is the technical and technological support of the transition from cyclic technologies to continuous-flow ones using new technical means that can make mining

enterprises commercially more efficient [8, 9, 10, 11].

Over the past decades, the situation with the replenishment of raw materials of the Republic of Kazakhstan has significantly worsened. Mining of numerous deposits with small or hard-to-recover reserves using such traditional technologies as drilling and blasting has practically no economic prospects.

There arose a long-felt need for significant modernization of the exploration, stripping and development of polymetallic and other deposits.

### Developing a face of inclined working

During several years the Mining Institute after D.A. Kunayev has been searching for new technological solutions to reduce the cost of mine construction and, therefore, the mining cost. At the same time, the emphasis is placed on the mining of small deposits of valuable ores and metals that are not yet developed.

This requires new technical solutions that should significantly reduce capital and operating costs, for example, through the use of process charts for steeply inclined stripping by means of conveyorways equipped with a hydraulic pipeline transport capable of both driving these workings and stoping.

Currently, the work is carried out for creating equipment for fine-fraction breaking of hard ores and rocks using powerful impulse water jet devices, and for medium-hard rocks, using mechanical impact devices with an electromagnetic drive [1, 2, 3].

The creation of a new cost-effective process chart for stripping ore bodies, which can also be effectively used for their development, is based on the continuous-flow and safe driving of steeply dipping workings from the surface, including in the conditions of increased water cut in the rock mass.

Backtracking from the drilling and blasting method of roadheading and mining to the hydraulic impulse breaking using an electric drive will significantly reduce the amount of ventilation and ventilation means in full compliance with sanitary standards for the mine atmosphere due to the environmental friendliness of the process.

Figure 1 shows a drawing of the design of the GPE-1200 mud-pulse gun with a 600 kJ useful power of water jet. According to calculations, the technical performance of one GPE-1200 reaches 500 thousand tons per year, while the standard performance for a heading face when using a drilling

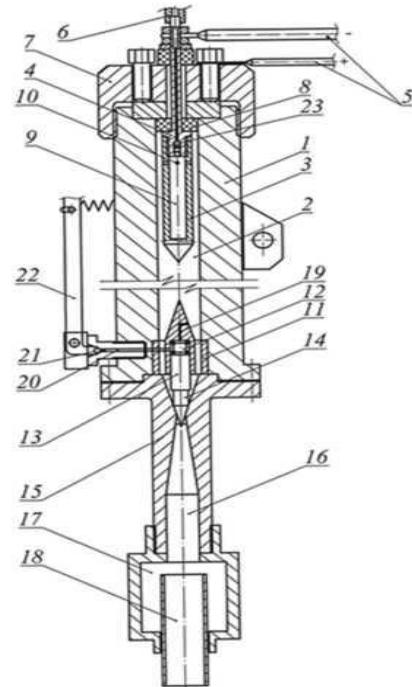
and blasting method is 40 thousand tons per year [2]. Figure 2 shows a photo of an experimental sample of a small mud-pulse gun with a 24 kJ water impact power.

### Process charts for stripping ore bodies

A process chart is proposed for stripping new deposits by means of a pair of steeply inclined conveyorways with a cross section of no more than 10 m<sup>2</sup> each (Fig. 3 and 4), at that with the sections of a lowered height for the purpose of more convenient maintenance of the working roof and its fastening, mainly with rods and a grid.

During the roadheading period, both inclined workings are equipped with a pair of looped hydraulic pipelines moving after the radheading to deliver the rock mass from the bottom to the surface (Figures 5 and 6).

Ore body 1 is stripped by means of two inclined workings 1 and 2 with two-sided lateral circumference of ore body 3 along the host rocks. The slope of workings is 30 - 35°.



**Figure 1** - Drawing of the design of the GPE-1200 mud-pulse gun

1 — Gun tube; 2 — Compression space of weak electrolyte; 3 — Spark gap;

13 — Set pressure stop valve; 15 —

Aerohydrodynamic channel; 17 — Muffler; 18 — Water charge nozzle

For the operation, one of them is equipped with a ring hydrotransport pipeline to deliver the flow of waste rock to the surface. The working 2 is equipped with a pipeline for supplying material from the surface to the mining areas for backfilling.

### Hydraulic pipeline transport

The main problem when driving underground mine workings using continuous-flow method is the transportation of the broken rock mass from the face to the surface, or to the general mine, i.e. mainline vehicles. The problematic link here is the build-up of the transport line following the advance of the heading face while a point of unloading of the rock mass is situated at one permanent place.

The predominant type of transport equipment for horizontal tunneling and stoping is roller belt conveyors, which can only be docked if a load is overturned, which poses many associated problems. The belt conveyors are completely unsuitable for downward driving of inclined workings with a slope of over  $30^{\circ}$ , often in conditions of high water inflow into the face.



Figure 2 - Experimental sample of a mud-pulse gun

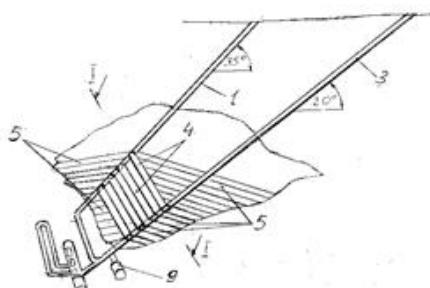


Figure 3 - Process chart for stripping and preparation of a compact ore body

1-Ventilation steeply inclined shaft;  
3- Conveyor steeply inclined shaft;  
4- Orts; 5- Panel steeply inclined stub headings; 9- Freezers' compartment.

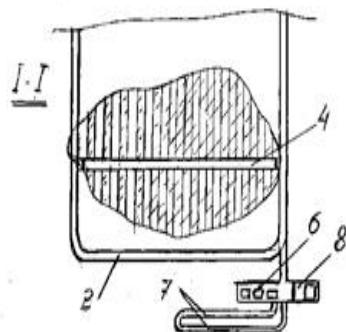


Figure 4 - Cross section of the stripping plane 1-1

1- Annular drift; 4 – First transport ort;  
6- Pump chamber; 7- Water collector; 8- Electric substation chamber.

The solution to the problem may lie in the creation of an efficient hydraulic pipeline transport, for example, with ball separators of bulk cargo, which simultaneously acts as pistons and scrapers. By means of water-jet washing such separators can avoid jamming in the places of loading and discharging [5, 6].

To increase the performance of hydrotransportation from deep horizons, it is possible to use high-pressure air boost along the route.

A technical problem of the hydro-pipeline transport is that the broken rock must be lump, and this is rather successfully solved by using rock cutting mud-pulse equipment.

According to Fig. 4 and 5, the unit is located in a steeply dipping working 1 with the face 2 flooded with water and includes a pair of looped pipelines 3 with half-ring connections 4 and 5.

The pipeline is sectioned using nipples 6 ensuring unhindered sliding of the annular pipeline following the advance of the working face along the metal linings 7. Gravity movement of the pipeline system, depending on the slope angle, from the stop in the face 2 or from any pusher on the surface is not shown.

Free floating hollow ball scrapers 8 made of fiberglass (for instance) are placed in the pipeline cavity. The upper semicircle 5 in the empty branch has an unloading slot 9 above the receiving hopper for the transported material. The lower semicircle of the pipeline 5 along its inner perimeter is tightly connected to the annular conduit 10. Inside its

cavity, there is a freely rotatable hoop 11 equipped with blades 12.

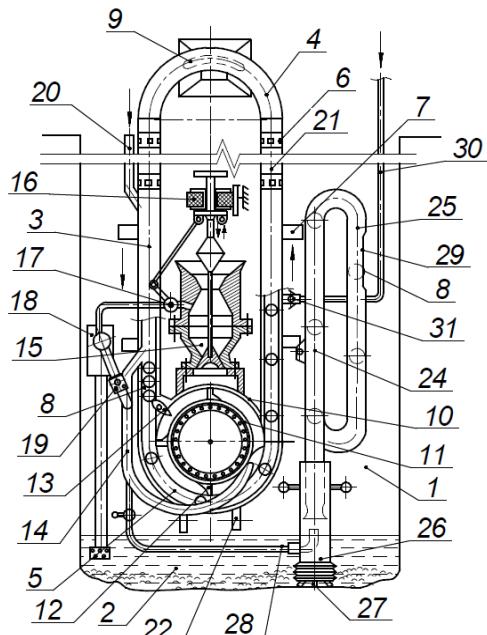


Figure 5 - Face transport system in plan view

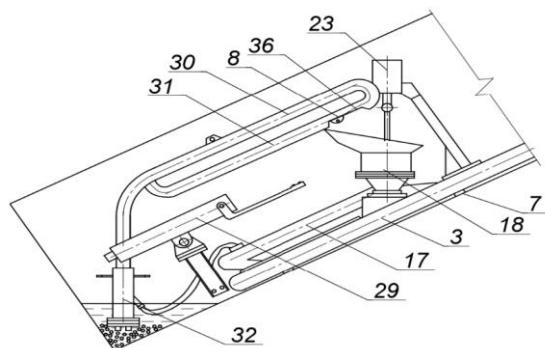


Figure 6 - Face transport system in side view

At the place of coupling of the empty branch of the annular pipeline 7 and the annular conduit 10, a limited-swing spring-loaded retainer 13 is mounted to fix the ball scrapers 8 that can simultaneously interact with the blades 12.

The section of the empty branch above the fixed ball scrapers 8 is connected using a bypass pipeline 14 with the cavity of the annular conduit 8 near its second coupling point with the dumping branch of the pipeline 3.

The top of the conduit 8 is tightly connected to a single-compartment loading and displacement chamber 15 containing a pair of opposed valves controlled by a reciprocating drive 16 and a high-pressure water injection system 17 to inject water into its cavity.

To supply water into the displacement chamber 15 at the time of displacement of bulk cargo from it into the annular conduit with pressure higher than the working pressure in the transport pipeline 3, the pressure system 17 from the pump of control water pumping point 18 from the face is equipped with a throttle valve 19.

The upper part of the empty branch of the annular pipeline 3 is equipped with a pressure pipe 20 connected to a hydraulic pump (not shown in the drawing), ensuring a supply of powerful stream of clarified water into the cavity of pipeline 3.

In the descending order, next after the half-ring 4, there are telescopic pipes 21 for building up the transport pipeline with new sections of pipes as the drifting face 2 moves forward. The lower half-ring 5 is equipped with holes 22 for attaching the hydraulic mud-pulse driving gun 23 (Fig. 1).

To rehandling the broken fine-fraction ore or rock from the flooded face 2 into the receiving chute of the displacement chamber 15, a suspension device is used consisting of the main pipeline 24 and a looped part 25 as well as a freely rotatable manually controlled pipe 26 telescopically mounted at the face end. The suction end of the pipe 26 is equipped with fingered rippers 27, and a water jet nozzle 28, which is connected to the cavity of the annular pipeline 3. Similar ball scrapers 8 are placed inside the looped pipeline 24 and 25, while its annular branch 25 is equipped with a discharge slot 29.

For deep horizons, the dumping branch of the hydrotransport pipeline is located along the length of the route and is equipped with a high-pressure pneumatic pipeline 30 with normally closed valves 31 with pressure exceeding the local hydraulic one. The valves 31 can be either automatic, triggered by mechanical expansion of the bulk cargo, or with remote control.

The work of the transport system is managed by 3 operators. The operation begins with the development of the wall face of the inclined working with a hydraulic mud-pulse device 21. One operator controls the operation of the hydraulic gun, the second one controls the reloader, and the third one controls the operation of the loading chamber.

The clarified water blower on the surface dynamically moves the water flow with the developed rock and the ball scrapers 8. The latter ones can have different speed of movement in the empty branch and get accumulated on the retainer 13. When they are retained the water flow in the bypass pipeline 14 sharply increases, which rotates the hoop 11 with the blades 12 in the annular conduit 10. The blades periodically interact with the

loading and displacement chamber 15. At the same time, each blade together with the rock pushes the retainer 14 and let the next ball scraper 8 into the annular part 5 of the pipeline and further along the dumping branch.

To reload the broken fine-grained rock or ore from the flooded face 2 into the receiving chute of the loading and displacement chamber 15, the pressure water is supplied to the suspended tubular device 30, 31 from the bypass pipeline 14 using a flexible sleeve 28 into the telescopic pipe 26.

The water jet forces the ball scrapers 8 to move ringwise resulting in the suction of a mixture of bottomhole water and bulk material, which is made moved by pins 27 of the rotary nozzles 32 manually or mechanically. Through the clear opening 29, the water-rock mixture is discharged into the chute, while the water is drained back into the face and removed by the pump 18 located on the surface along the dumping branch of the transport pipeline 3.

To increase the efficiency of the unit operating at great mining depths, the dumping branch of the pipeline is connected to the pneumatic injection pipeline 30 with a compressed air pressure higher than the local hydraulic pressure in the transport pipeline and is separated from it with a back pressure valve 31.

To drive inclined workings in dry face conditions, it is possible to use, with some modernization, existing continuously operating rock loading machines, for example, 1PNB-2 by the Kopeysk machine plant (RF).

The modernization includes the remodeling of one of the swinging arms to the opposite movement of both shoveling arms, the replacement of the scraper conveyor with a shortened belt conveyor and the installation of a pressure blade conveyor above the main conveyor belt, which fixes the load on the main conveyor belt.

### Vertical stripping

For deep mining, as an example of an innovative solution related to the delivery of rock mass to the surface, a new design of a borehole pneumatic lift is proposed, which differs from other designed modifications with rolling elastic seals.

Attempts to create an effective pneumatic lift were undertaken at the design stage by many Institutes of the former USSR. However, all solutions related to effective sealing between the pneumatic carriage and the shaft walls were hindered by

practically impossible technical conditions and requirements to contact surfaces, which were made of antifriction polymeric materials up to the shaft lagging. The actual operating conditions of mine shafts and lifts do not allow the use of such solutions.

The result of the proposed solution is a pneumatic lift (Fig. 7 and 8) with a balanced circuit, which includes two vertical transport mine workings 1 and 2 connected at the bottom with a linkage 3. Air blowers 6 are mounted between bridges 4 and 5 in linkage 3 with the possibility of alternate suction or injection into workings 1 and 2.

Each of the workings is equipped with the same type of cargo platforms in the form of cylindrical walls 7 and 8, respectively, with a sealed top floor 9 and a sealed bottom floor 10 equipped with a normally open hatch 11. Due to this, the cavities of the platforms can be used as an emergency exit onto the surface. Moreover, the opening in the bottom floor 10 is used for the maintenance of the unit. In this case, the mine vehicles 12 are mainly dumpers on the floors 9.

The side walls 7 and 8 of the platforms are equipped with at least two pairs of mutually parallel annular grooves 13. Each pair of grooves 13 contains toroid ends of elastic rolling seals 13 made mainly of synthetic polyurethane elastomer. Each seal in the area of the grooves contains a circle of fixing balls 15, mainly made of lightweight plastic materials.

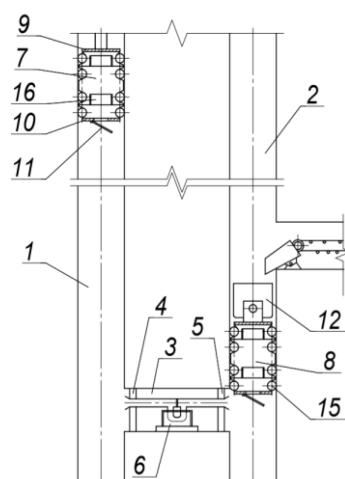
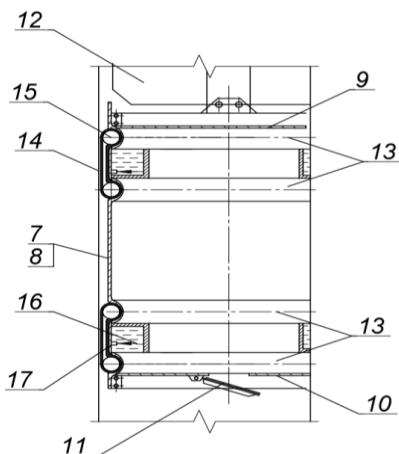


Figure 7 - Overview drawing of the balanced pneumatic lift

Walls of cylinders and grooves in the zone of interaction with the rolling seals must be covered with anti-friction materials or polished.

The inner parts of the platforms are equipped, for example, with annular water collectors 16 that have

a hydraulic connection 17 with the friction surfaces of the rolling seals 14, with the surfaces of the grooves and walls of the platform cylinders. Water here serves both as a lubricant and a coolant of friction surfaces.



**Figure 8** - Side elevation of the pneumatic lift's platform

An unusable liquid or gaseous medium is pumped into the cavity of rolling seals 14 with a thrust pressure on the walls of the enclosing mine that is higher than the working air pressure under the platforms created by the blowers 6.

When the blowers 6 are switched on to inject air into one of the workings and, accordingly, to suck from the other one, there arises a lifting force, which raises the loaded platform onto the surface and simultaneously lowers down the empty platform.

When the platforms move, expanded elastic seals 13 of the friction walls of the vertical workings roll around them without slipping, while slipping on

the polished and water-moistened side surface of the grooves and cylindrical walls of the platforms. At this, the seals are securely fixed due to the aligned grooves and balls inside the elastic shells.

## Conclusions

The use of a pneumatic lift with rolling seals will ensure underground mining at unlimited depth with the least wear-out of the seals and high reliability of their operation. Here, the requirements to the quality of the surfaces of borehole walls, fixed, for example, with smooth-walled tubing, and the requirements to the axial deviations of the boreholes themselves are significantly lower.

New means and methods for preparing ore bodies for underground mining will significantly simplify the mining technology and considerably decrease the amount of work for the development of mines' surface and the physical volume of mining operations. Consequently, the productivity of the mine as well as environmental and industrial safety will be significantly enhanced.

## Conflicts of interest

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

## Acknowledgements

*The work has been performed within the framework of the ARO5131126 project "Creation of Machines and Technology for Continuous Breaking of Hard Ores and Rocks Using Hyperacoustic Emissions of Hydraulic Charges"*

## Кенжарлардың суланған жағдайында жоғарыдан төмөнгө қарай көлбей қазбалармен кен денелерін ашу проблемаларының жаңа шешімдері

<sup>1</sup> Буктуков Н. С., <sup>\*1</sup> Гуменников Е. С., <sup>2</sup> Асанов А.А., <sup>1</sup> Машатаева Г. А.

<sup>1</sup> Д. А.Қонаев атындағы Тау-кен ісі институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Н. Исанов атындағы Қырғыз мемлекеттік құрылыс, көлік және саулет университеті, Бишкек қ., Қырғызстан

\* Корреспондент автордың электрондық поштасы: gulzada\_90\_90@mail.ru

### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада жер асты әдісімен жоғарыдан төмөнгө, оның ішінде жоғары сулану жағдайында өтетін кіші қималы көлбей қазбалармен кен денелерін ашуды қамтамасыз ететін кенжар-көлік кешенінің сипаттамасы беріледі. Кенжар-көлік кешені жалпы құрылыш және тау-кен құрылыш жұмыстарының ең аз көлемімен өнімділігі 500 мың тоннаға дейінгі жаңа кеңішті қазуға дайындауға мүмкіндік береді. Мақалада жобалық әзірлеуде түрған гидроимпульсті немесе механикалық соққыш машиналардың көмегімен тау-кен массасын игерудің жарылғыш емес әдісіне көшүү техникалық тұрғыдан негізделген. 250 - 300 м және одан да терендейткі тау-кен жұмыстарын жүргізу үшін жеткілікті жоғары сенімділік пен өнімділікті қамтамасыз ете отырып, ең аз курделі және пайдалану

Мақала келді: 15 қыркүйек 2020  
Рецензенттен өтті: 21 қыркүйек 2020  
Қабылданды: 14 қазан 2020

шығындары бар үңғымалық шахталық пневматикалық көтергішті орнату бойынша жаңа техникалық шешім ұсынылды. Жаңа техникалық шешімдер түбегейлі түрде тау-кен өндірісінің технологиялық тұжырымдамасын бұрылау-жару циклінен жарылғыш емес өндіріске ауыстыруға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** кен орнын ашу, көлбеу қазу, гидроимпульсті зенбірек, ұсақтау, гидравликалық құбыр, пневматикалық көтергіш.

#### Авторлар туралы ақпарат:

**Буктуков Николай Садвакасұлы**

ҚР ҰҒА академигі, техника ғылымдарының докторы, профессор, «Қазақстан Республикасының минералды шикізатты қайта өңдеудің үлттых орталығы» РМК филиалы «Д. А. Қонаев атындағы тау-кен институты» Алматы, Қазақстан. Электрондық пошта: n.buktukov@mail.ru, ORCID идентификаторы: <https://orcid.org/0000-0001-6370-8557>

**Гуменников Евгений Степанович**

Аға ғылыми қызметкер, «Қазақстан Республикасының минералды шикізатты байытудың үлттых орталығы» РМК филиалы «Д. А. Қонаев атындағы тау-кен институты» Руда кен орындарын жерасты өңдеу технологиясы зертханасы, Алматы, Қазақстан. Электрондық пошта: e.qumennikov@mail.ru, ORCID идентификаторы: <https://orcid.org/0000-0001-7564-444X>

**Асанов Арстанбек Авлезович**

Техника ғылымдарының докторы, профессор, Н. Исанов атындағы Қыргыз мемлекеттік қырғызыс, көлік және сәулет университеті, Қыргызстан, 720024, Бишкек, ул. Малдыбаева 346, электрондық пошта: Asanov52@mail.ru

**Машатаева Гүлзада Элібекқызы**

Магистр, «Қазақстан Республикасының минералды шикізатты байыту үлттых орталығы» РМК филиалы «Д. А. Қонаев атындағы тау-кен институты» Рудалық кен орындарын жерасты өңдеу технологиясы зертханасы, ORCID идентификаторы: <https://orcid.org/0000-0002-9363-631X> E-mail: gulzada\_90\_90@mail.ru

## Новые решения проблем вскрытия рудных тел наклонными выработками сверху вниз в условиях обводнённости забоев

<sup>1</sup> **Буктуков Н. С., <sup>\*1</sup> Гуменников Е. С., <sup>2</sup> Асанов А.А., <sup>1</sup> Машатаева Г. А.**

<sup>1</sup> Институт горного дела им. Д.А. Кунаева, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Кыргызский государственный университет строительства, транспорта и архитектуры им. Н. Исанова, г. Бишкек, Кыргызстан

\* Электронная почта корреспондента автора: [gulzada\\_90\\_90@mail.ru](mailto:gulzada_90_90@mail.ru)

#### АННОТАЦИЯ

В статье дается описание забойно-транспортного комплекса, обеспечивающего вскрытие рудных тел подземным способом наклонными выработками малого сечения, проходимыми сверху вниз, в том числе и в условиях повышенной обводнённости. Забойно-транспортный комплекс позволит с минимальными общестроительными и горностроительными объёмами работ подготовить к отработке новый рудник с производительностью до 500 тыс. т. В статье технически обоснован переход проходческих работ на безвзрывные поточные методы разработки горной массы с помощью гидроимпульсных или механоударных машин, находящиеся в конструкторской разработке. Для глубоких и сверхглубоких разработок, начиная от 250 - 300 м и глубже даётся новое техническое решение по устройству скважинного шахтного пневмоподъёмника, имеющего наименьшие капитальные и эксплуатационные затраты при обеспечении достаточно высокой надёжности и производительности. Новых технических решения позволяют в своей основе изменить технологическую концепцию горнодобывающего производства с буровзрывной циклической на безвзрывную поточную.

**Ключевые слова:** вскрытие месторождения, наклонная выработка, гидроимпульсная пушка, дробление, гидротрубопроводный, пневмоподъёмник.

#### Информация об авторах:

**Буктуков Николай Садвакасович**

Академик НАН РК, доктор технических наук, профессор Филиала РГП «Национальный центр комплексной переработки полезных ископаемых Республики Казахстан» «Институт горного дела им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан. Электронная почта: [n.buktukov@mail.ru](mailto:n.buktukov@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6370-8557>

**Гуменников Евгений Степанович**

Старший научный сотрудник Филиала РГП «Национальный центр комплексной переработки полезных ископаемых Республики Казахстан» «Институт горного дела им. Д. А. Кунаева», Лаборатория технологии подземной разработки рудных месторождений, Алматы, Казахстан. Электронная почта: [e.qumennikov@mail.ru](mailto:e.qumennikov@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7564-444X>

**Асанов Арстанбек Авлезович**

доктор технических наук, профессор, Кыргызский государственный университет строительства, транспорта и архитектуры им. Н. Исанова, Кыргызстан, 720024, г. Бишкек, ул. Малдыбаева 346, e-mail: [Asanov52@mail.ru](mailto:Asanov52@mail.ru)

**Машатаева Гульзада Алибековна**

Магистр Филиала РГП «Национальный центр комплексной переработки полезных ископаемых Республики Казахстан» «Институт горного дела им. Д. А. Кунаева», Лаборатория технологии подземной разработки рудных месторождений, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9363-631X>; E-mail: [gulzada\\_90\\_90@mail.ru](mailto:gulzada_90_90@mail.ru)

**Cite this article as:** Buktukov N.S., Gumennikov E. S., Asanov A.A. Mashataeva G. A. New solutions to the problems of stripping of ore bodies using inclined workings driven downward in conditions of increased water cut. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 25-32. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.33>

## Литература

- [1] Маттис и др. Безвзрывные технологии добычи твердых полезных ископаемых. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007
- [2] Патент KG №2128, Гидроударное устройство Асанов А.А., Гуменников Е.С. Бюлл. №2, 28.02.2019.
- [3] Атанов Г.А. Гидроимпульсные установки для разрушения горных пород – К.: Вища школа, 1987. – 155 с.
- [4] Жалгасулы Н., Гуменников Е.С. Некоторые аспекты процесса гидроимпульсной технологии разрушения крепких пород//Труды ИГД им. Д.А.Кунаева: «Научно-техническое обеспечение горного производства», т. 83, 2013, с. 59-63.
- [5] Мулухов К.К. Транспортные машины на горных предприятиях США. М.: Недра. 1981
- [6] Патент Российской Федерации 1505861, Устройство для транспортировки сыпучих грузов/ Гуменников Е.С., опубл. 23.12.89. Бюл. №47, 1989.
- [7] Патент Российской Федерации 1530546, Установка для гидравлического подъёма сыпучего груза/ Гуменников Е. С., опубл. 07.09.89. Бюл. №33, 1986.
- [8] Жалгасулы Н., Гуменников Е.С. Перспективы отработки малых месторождений с использованием поточной технологии/- Изд-во: КАЗНИТУ им. К.И.Сатпаева, Институт metallurgii и обогащения, Алматы, №3, 2018 г., с 7-14.
- [9] Жалгасулы Н., Гуменников Е.С. Новая безвзрывная горная технология. В сб. трудов Междунар. научно-практ. конф. «Проблемы комплексного освоения минерального сырья Дальнего Востока», Хабаровск, 2005.
- [10] Жалгасулы Н., Битимбаев М.Ж., Гуменников Е.С. Новая безвзрывная технология ведения горных работ. // Известия вузов. Горный журнал. – 2006. – № 2. – С. 10-14.
- [11] Буктуков Н. С., Гуменников Е. С. Новая технология на основе гидроимпульсного разрушения горных пород – перспективный путь к эффективному освоению земных недр. Комплексное использование минерального сырья. 306(3), 7–14. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.11>

## Reference

- [1] Matthies et al. Bezzvryvnyye tekhnologii dobuchi tverdykh poleznykh iskopayemykh [Non-explosive technologies for the extraction of solid minerals]. Novosibirsk: Iz-vo SO RAN, 2007. (In Russian).
- [2] Patent KG №2128, Gidroudarnoye ustroystvo Asanov A.A., Gumennikov Ye.S. Byull. [Patent KG №2128, Hydro-hammer device Asanov A.A., Gumennikov E.S. Bull.]. №2, 28.02.2019. (In Russian).
- [3] Atanov G.A. Gidroimpul'snyye ustanovki dlya razrusheniya gornykh porod [Hydropulse installations for destruction of rocks - Kiev]. Vishcha shkola, 1987. – 155 s. (In Russian).
- [4] Zhalgasuly N., Gumennikov Ye.S. Nekotoryye aspekty protsessa gidroimpul'snoy tekhnologii razrusheniya krepkikh porod [Some aspects of the process of hydraulic impulse technology of destruction of hard rocks]. //Trudy IGD im. D.A.Kunayeva: «Nauchno-tehnicheskoye obespecheniye gornogo proizvodstva [Scientific and technical support of mining]», t. 83, Almaty, 2013, s. 59-63. (In Russian).
- [5] Mulukhov K.K. Transportnyye mashiny na gornykh predpriatiyakh SSHA. [Transport vehicles in the US mining enterprises]. M.: Nedra. 1981. (In Russian).
- [6] Patent Rossiyskoy Federatsii 1505861, Ustroystvo dlya transportirovki sypuchikh gruzov [Patent of the Russian Federation 1505861, Device for transportation of bulk cargo] / Gumennikov Ye.S., opubl. 23.12.89. Byul. №47, 1989. (In Russian).
- [7] Patent Rossiyskoy Federatsii 1530546, Ustanovka dlya gidravlicheskogo pod'yoma sypuchego gruzu [Patent of the Russian Federation 1530546, Installation for hydraulic lifting of bulk cargo] / Gumennikov Ye. S.. Byul. №33, 1986. (In Russian).
- [8] Zhalgasuly N., Gumennikov Ye.S. Perspektivnye otrobotki malykh mestorozhdeniy s ispol'zovaniem potoknoy tekhnologii [Prospects for the development of small deposits using flow technology] / - Izd-vo: KAZNITU im. K.I.Satpayeva, Institut metallurgii i obogashcheniya, Almaty, №3, 2018 g., s 7-14. (In Russian).
- [9] Zhalgasuly N., Gumennikov Ye.S. Novaya bezvzryvnaya gornaya tekhnologiya. V sb. trudov Mezhdun. nauchno-prakt. konf. «Problemy kompleksnogo osvoyeniya mineral'nogo syr'a Dal'nego Vostoka» [New blast-free mining technology. On Sat. Proceedings of the International. scientific and practical. conf. "Problems of the integrated development of mineral raw materials in the Far East"], Khabarovsk, 2005. (In Russian).
- [10] Zhalgasuly N., Bitimbayev M. Zh., Gumennikov Ye.S. Novaya bezvzryvnaya tekhnologiya vedeniya gornykh rabot [New blast-free mining technology. // Izvestiya vuzov. Mining Journal] // Izvestiya vuzov. Gornyy zhurnal. – 2006. – № 2. – S. 10-14.
- [11] Buktukov N.S., Gumennikov E.S. Novaya tekhnologiya na osnove hidroimpul'snogo razrusheniya gornykh porod – perspektivnyy put' k effektivnomu osvoyeniyu zemnykh nedr [A new mud-pulse rocks destruction technology is a prospect to the effective earth reclamation] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources, 306(3), 7–14. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2018/6445.11>



УДК 669.04-027.1

DOI: 10.31643/2020/6445.34



МРНТИ 53.07.05

## К проблеме утилизации диоксида углерода отходящих газов котлов электростанций при сжигании высокозольных углей

\*<sup>1</sup> Диханбаев Б. И., <sup>2</sup> Диханбаев А. Б.

<sup>1</sup> Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан

<sup>2</sup> Алматинский Университет Энергетики и Связи, Алматы, Казахстан

\* Электронная почта автора: otrar\_kz@mail.ru

### Аннотация

Производственная деятельность человечества с использованием высокозольного ископаемого вида топлива для производства электроэнергии неуклонно увеличивает золовые отходы и выбросы углекислого газа в окружающую среду. В предлагаемой статье предложен вариант безотходного сжигания экибастузского угля в плавильном реакторе, устанавливаемом под котлом; предусматривается получение, кроме пара энергетических параметров, расплава пригодного для производства строительных материалов, возгонов цинка, галлия и германия, сокращение выбросов «CO<sub>2</sub>» в атмосферу и возврат в процесс части углерода «CO<sub>2</sub>». На основе метода предельного энергосбережения разработана энергосберегающая тепловая схема энергетического котла на базе предложенной технологии восстановления «CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O» отходящих газов реактора цинковыми парами до «CO, H<sub>2</sub>». Получаемый при этом, избыточный водород будет использоваться для вытеснения из «CO» элементарного углерода. Отработанный реагент, оксид цинка, после восстановления на цинк будет замкнуто использоваться в процессе. В случае реализации предлагаемой системы выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу сократятся до 50%, ожидаемый срок окупаемости составит 1,0 – 1,5 лет.

**Ключевые слова:** диоксид углерода, реактор инверсии фаз, дистилляция цинка, золевые отходы, возгоны галлия, германия.

### Информация об авторах:

доктор технических наук, и.о. ассоциированного профессора кафедры теплоэнергетики Казахского Агротехнического Университета им. С. Сейфуллина. Г. Нур-Султан, Казахстан. \*e-mail: otrar\_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0626-6139>

Статья поступила: 20 июля 2020  
Рецензирование: 04 августа 2020  
Принята в печать: 14 октября 2020

Диханбаев А. Б.

Старший преподаватель кафедры теплоэнергетики Алматинского Университета Энергетики и Связи, Алматы, Казахстан e-mail: arystan.d74@gmail.com

## Введение

Имея 70% источников на угле и вырабатывая 80% энергии на угольных станциях Казахстан остается лидером по вредным выбросам в окружающую среду. Учитывая, что будут строиться новые тепловые станции на Балхаше, Kokшетау, Астане и Аркалыке, то опасность загрязнения окружающей среды будут расти. Ежегодный выход золы и золошлаковых смесей

при сжигании только экибастузского угля составляет около 19 млн. т, а в золоотвалах ТЭС, от сжигания только экибастузского угля, к настоящему времени накоплено более 300 млн. тонн золошлаковых отходов (ЗШО), содержащих до 5-8% остаточного углерода. Концентраций Ga, Ge в ЗШО более 200 г/т, цинка до 4%, что сравнимо с содержанием галлия, германия цинка и в исходном угле [1]. Вопросу извлечения

галлия, германия из отходящих газов сжигания угля посвящено много исследований. В [3, 4] предлагается улавливание возгонов в абсорбционных аппаратах путем орошения раствором соляной кислоты с последующим продувом раствора воздухом, что позволит получить солянокислый раствор Ge(IV) и Ga(Ш). Предшествующие работы велись в направления использования ЗШО в дорожном строительстве, производстве строительных материалов как ячеистого бетона, золобетона [2]. Однако, несмотря на их несомненную важность, все перечисленные исследования направлены на переработку отходов, следуя остаточному принципу «сначала создавать отходы, затем их «успешно» перерабатывать».

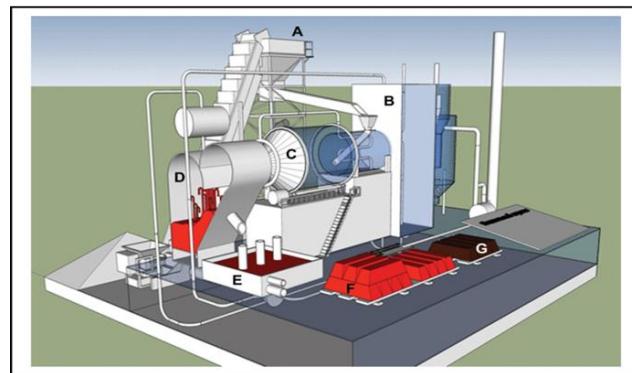
## Методология

Перспективным направлением, на наш взгляд, было бы создание технологии, позволяющей безотходное сжигание экибастузского угля с выработкой за один цикл пара энергетических параметров, возгонов редкоземельных металлов, расплава пригодного для производства шлаковаты или каменного литья. Такая технология обеспечивала бы безотходность процесса и снизила бы удельную эмиссию углекислого газа в атмосферу по отношению к каждой из дополнительно выработанной продукции. Поставленная задача решалась методом предельного энергосбережения [6], включающий: отбор прогрессивного плавильного оборудования, формирование безотходной технологии, исключающей вредные выбросы в окружающую среду и разработки энергосберегающей тепловой схемы переработки сырья.

## Результаты экспериментов

Для решения указанной задачи авторы предлагают переработку Экибастузского угля методом плавления – в плавильном агрегате нового поколения «реактор инверсии фаз – вращающаяся печь» (РИФ-ВП) [5]. Опытно-промышленное испытание на установке производительностью 1,5 т/ч показали, что степень восстановления германия и цинка из «богатых» шлаков (Ge 110-115 г/т. шл., Zn 10-11%) Усть - Каменогорского свинцово-цинкового комбината в реакторе инверсии фаз составил ~ 70%. Концентрация цинка в возгонах – 55-60%,

германия – 1,4 – 1,6%. Удельный расход энергии в сопоставимых условиях в 2-3 раза ниже, чем при переработке тех же шлаков в вельцпечах Лениногорского полиметаллического комбината [6]. Установка проработала в температурном режиме расплава 1300-1400<sup>0</sup>С около 1000 часов и показала надежность конструкции плавильного агрегата [6, 7]. На рисунке 1а показан макет установки РИФ-ВП.



**Рисунок 1а - Макет пилотной установки по переработке шлака. А - бункер, В - теплообменник, С - вращающаяся печь, Д - реактор инверсии фаз, Е - электроотстойник, F-магнитный чугун, G-литые камни из силикатного шлака**

## Обсуждение результатов экспериментов

Возгонка германия из расплава занимала особое место в экспериментах. Согласно [6] при возгонке цинка в вельцпечах галлий и германий остаются в клинкере. Последнее обстоятельство возможно объясняется высокой температурой кипения (2200<sup>0</sup>С), и низким давлением пара при 1300<sup>0</sup>С (1 мм.рт. ст.), галлия и (2850 °С, 0,7 мм.рт. ст) германия, по сравнению с цинком (900<sup>0</sup>С, 40 мм.рт. ст).

Изучение термодинамических характеристик реакций  $\text{GeO} + \text{CO} = \text{Ge} + \text{CO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Ga} + 3\text{CO}_2$ ,  $\text{Zn} + \text{GeO} = \text{ZnO} + \text{Ge}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn} = 3\text{ZnO} + 2\text{Ga}$  показывает, что значения констант равновесия для них, при температуре расплава 1300 - 1400<sup>0</sup>С, находятся в диапазонах (9,868E-007 - 9,135E-012) [18]. Эти данные также приводят к мысли о малой вероятности восстановления Ge и Ga в условиях процесса.

Поэтому перед экспериментаторами встает вопрос, по какому механизму стала возможна возгонка GeO при температуре расплава 1300 - 1400<sup>0</sup>С. Результаты обсуждения приводят к выводу, что молекулы GeO могли захватываться парами цинка и выноситься из слоя расплава. Также сделано предположение, что в случае

нахождения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в шлаке, путь его возгонки может протекать по такому же механизму.

Для изучения возможности плавки смеси золовой части Экибастузского угля и известняка на расплав пригодный для производства шлаковаты был произведен технологический расчет для состава ЗШО в %:  $\text{SiO}_2$  - 60;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 10;  $\text{CaO}$  - 5;  $\text{MgO}$  - 0,8. Соотношение: 100кг золошлак/100кг известняк. Полученные расчетные значения модуля кислотности расплава - 1,52, модуля вязкости - 1,2 и показателя водостойкости - 4,42 удовлетворяют получению шлаковаты/литых камней при температуре  $1500^{\circ}\text{C}$  с вязкостью расплава 6,47 Па $\cdot$ с, что позволяет легко выпускать его из летки [8].

### Разработка энергосберегающей тепловой схемы

На основе экспериментальных исследований на pilotной установке по возгонке цинка и германия из металлургических шлаков и технологического расчета композиции «зола/известняк» была разработана принципиальная схема реактора инверсии фаз для безотходного сжигания экибастузского угля под котлом ТЭС [9].

Предлагаемый плавильный реактор будет встроен под холодную воронку котла и работать по следующему принципу (рисунок 1б). Смесь дробленого угля и известняка, на первичной вихревой воздушной струе, будут вдуваться в каждые из горелок цилиндрических сепарационных камер реактора с двух боковых сторон. С нижних продувочных решеток будет подаваться вторичный дутьевой воздух. В сепарационных камерах будут протекать горение угля, декарбонизация известняка, химические реакции образования минералогических фаз, а в ванне формирование расплава необходимой консистенции для производства строительной продукции. За пределом реактора расплав будет направляться к следующую технологическую стадию, для получения шлаковаты или каменного литья. Возгоны цинка, галлия и германия в отходящих газах реактора, после охлаждения в котле, будут улавливаться в электрофильтре.

Однако, несмотря на ожидаемую безотходность процесса сжигания угля и улучшения эксплуатационных характеристик котла, данная система не удовлетворяет

главному требованию экологии - сокращению выбросов диоксида углерода в атмосферу.

Диоксид углерода может быть отделен от воздуха или дымовых газов с помощью технологий абсорбции, адсорбции, очистки аминами, мембранных газоразделения или газогидратов. [10-16]. Конечной целью перечисленных технологий является захват  $\text{CO}_2$  из газов, транспортировка к месту хранения и долгосрочная изоляция от атмосферы. Однако, при всей важности указанных работ в них не ставится задача утилизации  $\text{CO}_2$  с использованием энергетической составляющей газа – углерода.

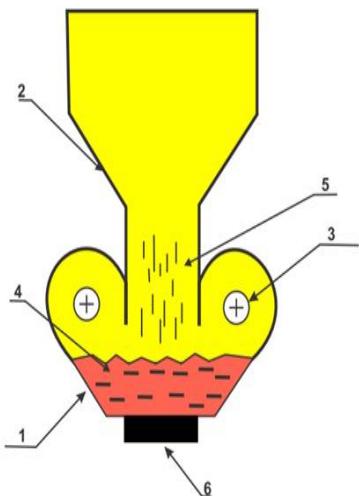
Одним из путей к решению проблемы может быть использование цинка, как реагента, преобразующего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  по формуле:  $\text{Zn}+\text{CO}_2=\text{ZnO}+\text{CO}$  и  $\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZnO}+\text{H}_2$ . Выделение углерода из егоmonoоксида может протекать по уравнению -  $\text{CO}+\text{H}_2=\text{C}+\text{H}_2\text{O}$ .

Согласно [17], цинк - химически активный металл, обладает выраженным восстановительными свойствами, по активности уступает щелочноземельным металлам. Реагирует с парами воды при температуре красного каления ( $550 - 650^{\circ}\text{C}$ ) с образованием оксида цинка и водорода.

При экспериментах на pilotной установке, [6], интенсивность протекания реакций  $\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZnO}+\text{H}_2$ ,  $\text{Zn}+\text{CO}_2=\text{ZnO}+\text{CO}$  изучали во время возгонки цинка из шлака. При переходе восстановительных цинкодержащих газов с реактора ( $t=1400-1500^{\circ}\text{C}$ ) во вращающуюся печь с начальной ( $1400-1500^{\circ}\text{C}$ ) и конечной температурной зоной ( $600-550^{\circ}\text{C}$ ), со временем пребывания потока газов в печи 2-3 секунды, следов конденсированного цинка на поверхности печи не наблюдалось. Данный результат свидетельствует о высокой скорости протекания указанных реакций.

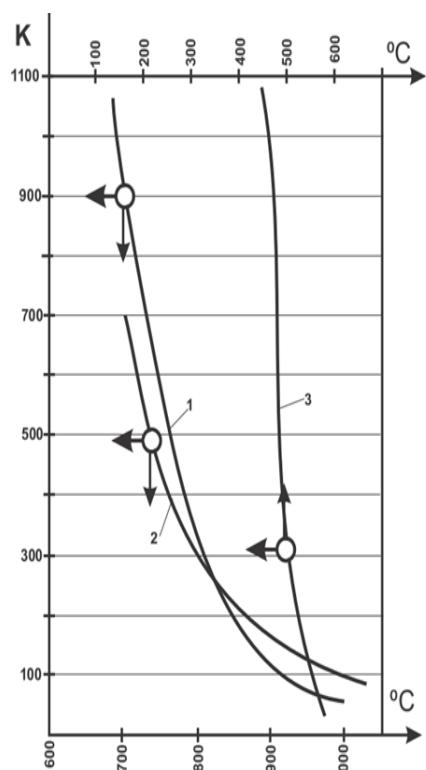
Рисунок 2 демонстрируют восстановительную способность цинка и водорода в пределах температур  $400-1000^{\circ}\text{C}$  [18]. В данном интервале все три реакции экзотермические, константы равновесия реакций растут с уменьшением температуры, что подтверждает о высокой реакционной способности цинка. В интервале температур  $700 - 800^{\circ}\text{C}$  константа равновесия реакции (1)  $\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZnO}+\text{H}_2$  в два раза выше чем «K» реакции (2)  $\text{Zn}+\text{CO}_2=\text{ZnO}+\text{CO}$ , что указывает на вероятный опережающий темп развития реакции (1) перед (2). В промежутке температур

400 - 500 °C «К» реакции (3)  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$  почти одинакова с «К» реакции (1)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$ . Из последнего можно заключить, что водород, восстановленный в (1) будет успевать расходоваться в (3).

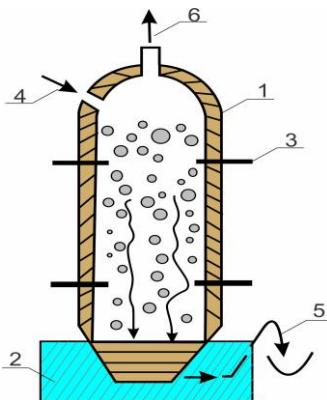


**Рисунок 1б** – Принципиальная схема плавильного реактора

1 – реактор инверсии фаз,  
2 – паровой котел электростанций,  
3 – горелки для ввода смеси экибастузского угля и известняка, 4 – ванна расплава,  
5 – газы, возгоны цинка, германия и галлия



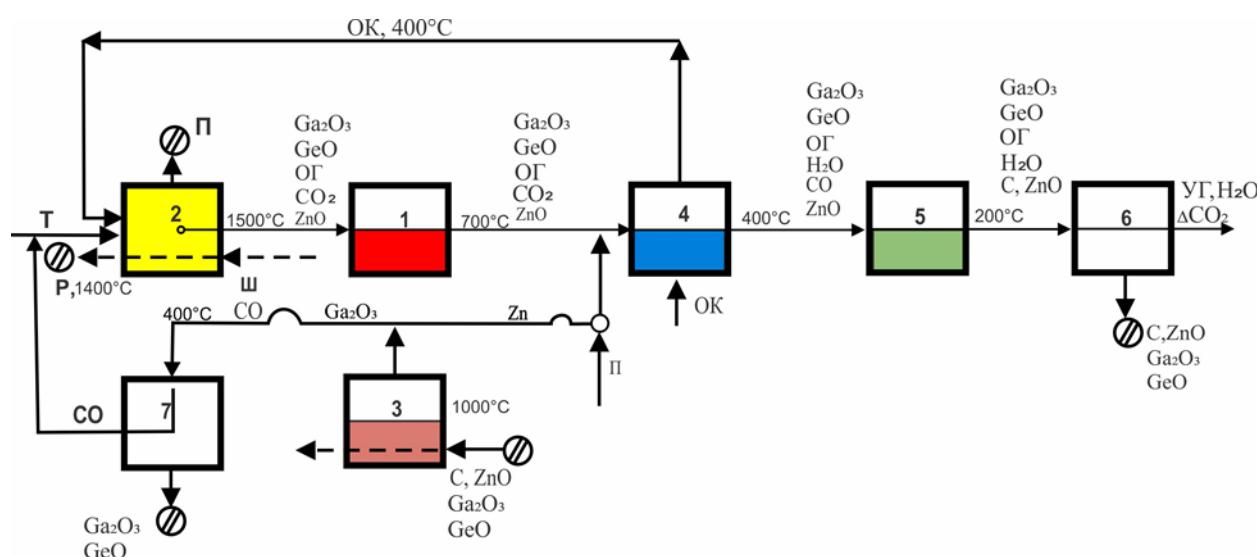
**Рисунок 2** – График температурной зависимости констант равновесия реакций: 1-  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$ ,  
2 -  $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$ , 3 -  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$



**Рисунок 3** – Принципиальная схема электротермической установки «дистиллятор-конденсатор»

Корпус установки с огнеупорной футеровкой  
1-Горн, 2- Электроды, 3-Окатыши “Zn-C”, 4- Жидкий цинк, 5-СО-содержащий газ

На базе «плавильный реактор-паровой котел», разработана тепловая схема энергосберегающей, безотходной и экологически чистой системы переработки экибастузского угля показанная на рисунке 4. Принцип действия системы следующий. Процесс непрерывный. Дробленая шихта, состоящая из экибастузского угля и известняка, вдувается в реактор инверсии фаз (РИФ) 2. В РИФ шихта плавится, перегревается, возгоняется из него цинк и германий, а силикатный расплав направляется на производство стройматериалов. Оксислитель – обогащенный до 30% кислородом воздух. Отходящие восстановительные газы РИФ 2 через радиационную часть котла 1 поступают в воздухоподогреватель 4 (ВЗП), Конденсированный цинк из электротермической установки «дистиллятор-конденсатор» 3, (см. рис.3), посредством водяного пара вырабатываемого в кессонах РИФ 2, диспергируется в межтрубное пространство ВЗП, 4. В межтрубном пространстве ВЗП 4 происходит основные реакции восстановления -  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$  и  $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$ . Отходящие газы, содержащие  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{ZnO}$  проходят экономайзерную камеру 5, где происходит реакция замещения -  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ , с выделением атомарного углерода (сажи). Часть сконденсированных водяных паров выводятся из 5. Далее газы с камеры 5 состоящие из  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{ZnO}$  поступают в электрофильтр 6 (ЭФ) для сепарации сажи (С) и возгонов  $\text{ZnO}$  от газов. Уходящие газы с ЭФ, включающие в себе в основном водяные пары и азот, с минимальным количеством  $\text{CO}_2$  выпускаются в атмосферу.



**Рисунок 4 – Предлагаемая тепловая схема энергосберегающей, безотходной и экологически безопасной переработки экибастузского угля в агрегате «плавильный реактор - паровой котел», 1 – радиационная часть котла, 2 – реактор инверсии фаз, 3 – установка «дистиллятор - конденсатор цинка», 4 – воздухоподогреватель, 5 –экономайзерная камера восстановления углерода из его монооксида, 6 – электрофильтр, 7 – рукавные фильтры. Ш – шихта, Р – силикатный расплав, Т – топливо, ОК – окислитель, П – пар, ОГ – отходящие газы, УГ – уходящие газы, С, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O – углерод, монооксид и диоксид углерода, пары воды соответственно, Zn, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO – конденсированный цинк, возгоны цинка, галлия и германия, соответственно.**

Прогнозные расчеты показывают, что при соответствующей доводке предложенной технологии выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу можно сократить до 50%. Смесь сажи (С) и возгонов (ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO) направляется в установку «дистиллятор - конденсатор цинка» 3, основными продуктами которой являются конденсированный цинк и CO-газ содержащий сублиматы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO. CO-газ из конденсатора, после очистки от возгонов галлия и германия в рукавных фильтрах 7, направляется в РИФ в качестве дополнительного топлива.

В случае реализации, в предлагаемой системе «плавильный реактор- паровой котел» уменьшаются эксплуатационные издержки производства пара за счет сокращения плановых остановок котла на чистку поверхностей нагрева от золовых отложений и увеличения срока службы хвостовых поверхностей нагрева, связанного с абразивным золовым износом труб [19-23].

Согласно проведенного укрупненного технико-экономического обоснования предлагаемой системы, срок окупаемости котла БКЗ-450/39ф ТЭС производящего электрическую и тепловую энергию, возгонов цинка, германия и шлаковатных изделий составляет:

$$\tau = \frac{I * n}{NPV} = \frac{965959238 * 10}{7945764661} = 1.2$$

Здесь I - капитальные вложения, n – срок реализации проекта, количество лет, в течение которых будут получены годовые сэкономленные средства; NPV – чистая приведенная стоимость, разница между настоящей стоимостью всех будущих денежных потоков и первоначальным капиталовложением, с учетом банковской ставки 20%;

Таким образом, установка плавильного реактора инверсии фаз под котлом БКЗ-450/39ф и применение технологии утилизации диоксида углерода позволит кроме производства энергетической продукции, выработать возгоны цинка и германия, шлаковатных изделий, минимизировать выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу до 50% и вернуть часть углерода CO<sub>2</sub> в процесс в качестве топлива.

## Выводы

- Предложен плавильный реактор для безотходной переработки экибастузского угля устанавливаемом под котлом ТЭС и способ выделения из CO<sub>2</sub> углерода для его регенеративного использования в процессе.

- Разработана энергосберегающая тепловая схема сжигания экибастузского угля в котлах ТЭС минимизирующая выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу до 50%.

3. Ожидается, что в случае реализации предлагаемой системы, за счет выработки возгонов цинка, галлия, германия и шлаковатных изделий, срок окупаемости инвестиции составит ~ 1-1,5 лет.

**Конфликт интересов.** От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

## On the problem of utilization of carbon dioxide in waste gases of power plant boilers when burning high-ash coals

\*<sup>1</sup> Dikhanbaev B. I., <sup>2</sup> Dikhanbaev A. B.

<sup>1</sup> S. Suifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan city, Kazakhstan

<sup>2</sup> Almaty University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan

\* Corresponding author email: otrar\_kz@mail.ru

### ABSTRACT

The production activity of mankind using high-ash fossil fuels for electricity generation is steadily increasing ash waste and carbon dioxide emissions into the environment. The article proposes a variant of wasteless combustion of Ekibastuz coal in a melting reactor installed under the boiler; it is envisaged to obtain, in addition to steam of energy parameters, a melt suitable for the production of building materials, sublimates of zinc, gallium and germanium, to reduce emissions of "CO<sub>2</sub>" into the atmosphere and return to the process a part of carbon in "CO<sub>2</sub>". An energy-saving thermal diagram of a power plant boiler has been developed on the basis of the proposed technology for the reduction of "CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O" of reactor waste gases with zinc vapor to "CO, H<sub>2</sub>". The resulting excessive hydrogen will be used to displace elemental carbon from "CO". The spent reagent, zinc oxide, after recovering into zinc will be used again in the process. In case of implementation, CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere will be cut up to 50%, the expected payback period of the proposed system will be 1.0 - 1.5 years.

**Keywords:** carbon dioxide, reactor inversion phase, zinc distillation, ash waste, germanium, gallium sublimates.

### Information about authors:

Dikhanbaev B. I.

Doctor of Technical Sciences, acting Associate Professor of the Department of Thermal Power Engineering, S. Suifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan city, Kazakhstan. e-mail: otrar\_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0626-6139>

Dikhanbaev A. B.

Senior Lecturer, Department of Heat Power Engineering, Almaty University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan e-mail: arystan.d74@gmail.com

## Жоғары құлді көмірді жағу кезінде электр станцияларының қазандықтарының қалдық газдарындағы көмірқышқыл газын пайдалану мәселесі туралы

\*<sup>1</sup> Диханбаев Б. И., <sup>2</sup> Диханбаев А. Б.

<sup>1</sup> С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Университеті, Нұр-Султан қ, Қазақстан

<sup>2</sup> Алматы энергетика және байланыс университеті, Алматы, Қазақстан

\* Corresponding author email: otrar\_kz@mail.ru

### ТҮЙІНДЕМЕ

Электр энергиясын өндірудегі жоғары құлді отынды пайдаланатын адамзаттың өндірістік белсенділігі қоршаған ортаға құл қалдықтары мен көмірқышқыл газының шығарылуын үнемі арттырып отырады. Ұсынылған мақалада қазандықтың астына орнатылған балқыту реакторында Екібастұз көмірін ысырапсыз жағудың нұсқасы ұсынылған; атмосферада «CO<sub>2</sub>» шығарындыларын азайту және технологиялық процеске ««CO<sub>2</sub>» көміртегісінің бір бөлігін қайтару үшін энергетикалық параметрлерден басқа, құрылым материалдарын, мырыш, галлий және германий сублиматорын өндіруге қолайлы балқыманы алу қарастырылған. Ұсынылған технология негізінде «CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O» реактор газ қалдықтарын мырыш буымен «CO, H<sub>2</sub>»-ге дейін тотықсыздандыру үшін энергияны үнемдейтін жылу схемасы жасалды. Алынған артық сутегі қарапайым көміртекті «CO» -дан ығыстыру үшін қолданылады. Жұмсалған реагент мырыш

Мақала келді: 20 шілде 2020

Рецензенттен өтті: 04 тамыз 2020

Қабылданды: 14 қазан 2020

оксиді, мырышқа дейін тотықсызданғаннан кейін, түйікталған процесте қолданылады. Егер ұсынылған жүйе іске асырылса, атмосфераға CO<sub>2</sub> тастандылары 50%-ға кемиді, жұмсалған қаржы 1,0 - 1,5 жылда өтеделі.

**Түйін сөздер:** көмірқышқыл газы, фазаларды инверсиялау реакторы, мырышты тазарту, күл қалдықтары, германий, галлий шандары.

**Авторлар туралы ақпарат:**

**Диханбаев Б. И.**

техника ғылымдарының докторы. С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры м.а. Нур-Султан к, Қазақстан. e-mail: otrar\_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0626-6139>

**Диханбаев А. Б.**

Алматы энергетика және байланыс университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының аға оқытушысы, , Алматы, Қазақстан e-mail: arystan.d74@gmail.com

**Ссылка на данную статью:** Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б. К проблеме утилизации диоксида углерода отходящих газов котлов электростанций при сжигании высокозольных углей // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalantu. -2020. №4( 315), стр. 33-41. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.34>

**Cite this article as:** Dikhanbaev B. I., Dikhanbaev A. B. K probleme utilizatsii dioksida ugleroda otkhodyashchikh gazov kotlov elektrostantsiy pri szhiganii vysokozol'nykh ugley [On the problem of utilization of carbon dioxide in waste gases of power plant boilers when burning high-ash coals]. Kompleksnoe ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalantu. - 2020. № 4 (315), pp. 33-41. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.34>

## Литература

- [1] Блайда И. А., Слюсаренко Л. И., Абишева З. Золошлаковые отходы энергетики — сырье для производства редких металлов и глинозема. // Комплексное использование минерального сырья. - № 4. - 2008. - С. 39-51. [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz)
- [2] Кошумбаев М. Б. Переработка промышленных и бытовых отходов. Учебное пособие. – Астана. 2018. 270с
- [3] Состав и шлакующие свойства золы ЕУ/А.Н.Александрович, В.В.Богомолов //Теплоэнергетика.1999. №5. - С.29-31.
- [4] Михайлов Юрий Леонидович. Физико-химические исследования процессов выщелачивания микрокомпонентов золы от сжигания углей Экибастузского бассейна// Автoreферат диссертации на соискание степени кандидата химических наук. - 2008. – Омск. 29с.,
- [5] Диханбаев Б.И., Диханбаев А.Б. Разработка энергосберегающего способа для переработки техногенных отходов// Комплексное использование минерального сырья. –Алматы. 2019, № 4. с.82-92. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.41>
- [6] Диханбаев А.Б., Исатаева А.К., Диханбаев Б.И. Результаты экспериментов по прямому сжиганию газа в расплаве//Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные направления» фундаментальных и прикладных исследований. NorthCharleston, USA 2017, Vol. 3 - С. 48-51
- [7] Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. Energy Efficient System for Galena Concentrate Processing// IEEEAccess. Volume 7, 2019. NewJersey, USA. PP. 23388-23395. DOI: 10.1109/ACCESS.2019.2895591
- [8] Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. Energy-saving method for technogenic waste processing// Journal PLoS ONE 12(12). IF – 3.54. - San Francisco, California, USA. 2017. – December 27, – P.1-16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790>
- [9] Диханбаев А.Б.Диханбаев Б.Перспективы безотходного сжигания екибастузского угля под котлом тепловых электрических станций// Материалы VII Международной научно-практической конференции «Academic science – problems and achievements» - 2015, - North Charleston, USA, -V.2 - С.211-217
- [10] Fanchi, John R; Fanchi, Christopher J (2016). Energy in the 21st Century. World Scientific Publishing Co Inc. p. 350. ISBN 978-981-314-480-4.
- [11] IPCC special report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by working group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L.A. Meyer (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp. Available in full at [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)Archived 2010-02-10 at the Wayback Machine (PDF - 22.8MB). Grantham 2019, p 9
- [12] Rhodes, J. S.; Keith, D. W. (2008). "Biomass with capture: Negative emissions within social and environmental constraints: An editorial comment". Climatic Change. 87 (3–4): 321–328. doi:10.1007/s10584-007-9387-4.
- [13] Werner, Constanze; Schmidt, Hans-Peter; Gerten, Dieter; Lucht, Wolfgang; Kammann, Claudia (2018). "Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems for limiting global warming to 1.5° C". Environmental Research Letters. 13 (4): 044036. doi:10.1088/1748-9326/aabb0e.
- [14] Phelps, J; Blackford, J; Holt, J; Polton, J (2015), "Modelling Large-Scale CO<sub>2</sub> Leakages in the North Sea", International Journal of Greenhouse Gas Control, 38: 210–220, doi:10.1016/j.ijgpc.2014.10.013
- [15] Sumida, Kenji; Rogow, David L.; Mason, Jarad A.; McDonald, Thomas M.; Bloch, Eric D.; Herm, Zoey R.; Bae, Tae-Hyun; Long, Jeffrey R. (2012). "Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks". Chemical Reviews. 112 (2): 724–781. doi:10.1021/cr2003272. PMID 22204561.

- [16] Bryngelsson, Mårten; Westermark, Mats (2009). "CO<sub>2</sub> capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant". Energy Procedia. 1: 1403–1413. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.184.
- [17] Michael E. Wieser, Norman Holden, Tyler B. Coplen, John K. Böhlke, Michael Berglund, Willi A. Brand, Paul De Bièvre, Manfred Gröning, Robert D. Loss, Juris Meija, Takafumi Hirata, Thomas Prohaska, Ronny Schoenberg, Glenda O'Connor, Thomas Walczyk, Shige Yoneda, Xiang-Kun Zhu. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) (англ.) // Pure and Applied Chemistry. — 2013. — Vol. 85, no. 5. — P. 1047—1078. — doi:10.1351/PAC-REP-13-03-02
- [18] OutokumpuHSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31, 2002.
- [19] Инновационный патент 31572 на изобретение. Республика Казахстан. Способ переработки цинксодержащих шлаков шахтной плавки. / Диханбаев Б.И., Рахматулина А.К., Жумабекова А.Ж. опубл. 30.09.2016, бюл. №12-4.
- [20] Баубеков К.Т. Вредные выбросы в продуктах сгорания газомазутных котлов (корреляционный анализ и опытно-промышленные исследования). – Астана: КАТУ им. С. Сейфуллина, 2017. – 384 с.
- [21] Баубеков К.Т. Технологические методы снижения токсичности выбросов и перспективы разработки экологически безопасных газомазутных котлов (обзор проблем, аналитические и промышленные исследования). – Астана: КАТУ им. С. Сейфуллина, 2016. – 237 с.
- [22] Баубеков К.Т. Повышение экологической безопасности газомазутных котлов. Lambert Academic Publishing. Германия, 2018. – 283 с.
- [23] Баубеков К.Т. Инновационные технологии сжигания в газомазутных котлах (обзор проблем, аналитические и промышленные исследования). Lambert Academic Publishing. Германия, 2018. – 384 с.

## Reference

- [1] Blyda I. A., Slyusarenko L. I., Abisheva Z. Zoloshlakovyye otkhody energetiki — syr'ye dlya proizvodstva redkikh metallov i glinozema [Ash and slag waste from the power industry - raw material for the production of rare metals and alumina]. // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineral'dik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - No. 4. - 2008. - P. 39-51. (in Russ).
- [2] Koshumbaev M. B. Pererabotka promyshlennyykh i bytovykh otkhodov. Uchebnoye posobiye [Processing of industrial and household waste]. Tutorial. - Astana. 2018.270p. (in Russ).
- [3] Sostav i shlakuyushchiye svoystva zoly YEU/A.N.Alekhovich, V.V. Bogomolov //Teploenergetika [Composition and slagging properties of Ekibastuz Coal's ash / A.N. Alekhovich, V.V. Bogomolov // Heat Power Engineering]. 1999.- No. 5.- P.29-31. (in Russ).
- [4] Mikhailov Yuri Leonidovich. Fiziko-khimicheskiye issledovaniya protsessov vyshchelachivaniya mikrokomponentov zoly ot szhiganiyu ugley Ekibastuzskogo basseyna // Avtoreferat dissertatsii na soiskaniye stepeni kandidata khimicheskikh nauk [Physicochemical studies of the processes of leaching of microcomponents of ash from coal combustion in the Ekibastuz basin // Abstract of the thesis for the degree of candidate of chemical sciences]. - 2008. - Omsk. 29p. (in Russ).
- [5] Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A.B. Razrabotka energosberegayushchego sposoba dlya pererabotki tekhnogennykh otkhodov [Development of an energy-saving method for processing industrial waste] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineral'dik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. Almaty. 2019, No. 4. p.82-92. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.41> (in Russ).
- [6] Dikhanbaev A.B., Isataeva A.K., Dikhanbaev B.I. Rezul'taty eksperimentov po pryamomu szhiganiyu gaza v rasplave//Materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Aktual'nyye napravleniya» fundamental'nykh i prikladnykh issledovanii [Results of experiments on direct combustion of gas in a melt // Materials of the international scientific-practical conference "Actual directions" of fundamental and applied research]. North Charleston, USA 2017, Vol. 3 - C. 48-51 (in Russ).
- [7] Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. Energy Efficient System for Galena Concentrate Processing// IEEEAccess. Volume 7, 2019. New Jersey, USA. PP. 23388-23395. DOI: 10.1109/ACCESS.2019.2895591 (In Eng.).
- [8] Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. Energy-saving method for technogenic waste processing// Journal PLoS ONE 12(12). IF — 3.54. - San Francisco, California, USA. 2017. — December 27, — P.1-16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790> (In Eng.).
- [9] Dikhanbaev A.B. Dikhanbaev B. Perspektivy bezotkhodnogo szhiganiya yekibastuzskogo uglya pod kotлом teplovyykh elektricheskikh stantsiy [Prospects of waste-free combustion of Ekibastuz coal under the boiler of thermal power plants] // Proceedings of the VII International scientific and practical conference "Academic science - problems and achievements" - 2015, - North Charleston, USA, -V.2 - P .211-217. (in Russ).
- [10] Fanchi, John R; Fanchi, Christopher J (2016). Energy in the 21st Century. World Scientific Publishing Co Inc. p. 350. ISBN 978-981-314-480-4. (In Eng.).
- [11] IPCC special report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by working group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L.A. Meyer (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp. Available in full at [www.ipcc.chArchived 2010-02-10](http://www.ipcc.chArchived 2010-02-10)

- at the Wayback Machine (PDF - 22.8MB). Grantham 2019, p. 9. (In Eng.).
- [12] Rhodes, J. S.; Keith, D. W. (2008). "Biomass with capture: Negative emissions within social and environmental constraints: An editorial comment". *Climatic Change*. 87 (3–4): 321–328. doi:10.1007/s10584-007-9387-4. (In Eng.).
- [13] Werner, Constanze; Schmidt, Hans-Peter; Gerten, Dieter; Lucht, Wolfgang; Kammann, Claudia (2018). "Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems for limiting global warming to 1.5° C". *Environmental Research Letters*. 13 (4): 044036. doi: 10.1088/1748-9326/aabb0e. (In Eng.).
- [14] Phelps, J; Blackford, J; Holt, J; Polton, J (2015), "Modelling Large-Scale CO<sub>2</sub> Leakages in the North Sea", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 38: 210–220, doi: 10.1016/j.ijggc.2014.10.013. (In Eng.).
- [15] Sumida, Kenji; Rogow, David L.; Mason, Jarad A.; McDonald, Thomas M.; Bloch, Eric D.; Herm, Zoey R.; Bae, Tae-Hyun; Long, Jeffrey R. (2012). "Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks". *Chemical Reviews*. 112 (2): 724–781. doi: 10.1021/cr2003272. PMID 22204561. (In Eng.).
- [16] Bryngelsson, Mårten; Westermark, Mats (2009). "CO<sub>2</sub> capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant". *Energy Procedia*. 1: 1403–1413. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.184. (In Eng.).
- [17] Michael E. Wieser, Norman Holden, Tyler B. Coplen, John K. Böhlke, Michael Berglund, Willi A. Brand, Paul De Bièvre, Manfred Gröning, Robert D. Loss, Juris Meija, Takafumi Hirata, Thomas Prohaska, Ronny Schoenberg, Glenda O'Connor, Thomas Walczyk, Shige Yoneda, Xiang-Kun Zhu. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) (англ.) // Pure and Applied Chemistry. — 2013. — Vol. 85, no. 5. — P. 1047–1078. — doi: 10.1351/PAC-REP-13-03-02. (In Eng.).
- [18] OutokumpuHSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31, 2002. (In Eng.).
- [19] Innovatsionny patent 31572 na izobreteniye. Respublika Kazakhstan. Sposob pererabotki tsinksoderzhashchikh shlakov shakhtnoy plavki [Innovative patent 31572 for the invention. The Republic of Kazakhstan. Method for processing zinc-containing slag from mine smelting]. / Dikhanbaev, B.I., Rakhmatulina A.K., Zhumabekova A.Zh. publ. 09/30/2016, bulletin No. 12-4s: ill. (in Russ.).
- [20] Baubekov K.T. Vrednyye vybrosy v produktakh sgoraniya gazomazutnykh kotlov (korrelyatsionny analiz i optychno-promyshlennyye issledovaniya) [Hazardous emissions in combustion products of gas-oil boilers (correlation analysis and pilot studies)]. - Astana, 2017. -- 384 p. (in Russ.).
- [21] Baubekov K.T. Tekhnologicheskiye metody snizheniya toksichnosti vybrosov i perspektivy razrabotki ekologicheskii bezopasnykh gazomazutnykh kotlov (obzor problem, analiticheskiye i promyshlennyye issledovaniya) [Technological methods for reducing the toxicity of emissions and prospects for the development of environmentally friendly gas-oil boilers (review of problems, analytical and industrial research)]. - Astana, 2016. - 237 p. (in Russ.).
- [22] Baubekov K.T. Povysheniye ekologicheskoy bezopasnosti gazomazutnykh kotlov. Lambert Academic Publishing [Improving the environmental safety of gas-oil boilers. Lambert Academic Publishing]. Germany, 2018. 283 p. (in Russ.).
- [23] Baubekov K.T. Innovatsionnye tekhnologii szhiganiya v gazomazutnykh kotlakh (obzor problem, analiticheskiye i promyshlennyye issledovaniya) [Innovative combustion technologies in gas-oil boilers (review of problems, analytical and industrial studies). Lambert Academic Publishing]. Germany, 2018 .-- 384 p. (in Russ.).



UDC 622.1

DOI: 10.31643/2020/6445.35



IRSTI 52.01.85; 36.16.35

## Development of the software and technical complex of the high-precision satellite positioning system in the conditions of open pit mining processes

<sup>1\*</sup> Baltiyeva A. A., <sup>2</sup> Raskaliyaev A. S., <sup>2</sup> Samsonenko A. I., <sup>1</sup> Shamganova L. S., <sup>3</sup> Fan H.

<sup>1</sup> Kunayev Mining Institute, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> Institute of Space Engineering and Technology, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

\* Corresponding author email: igd.ogm@gmail.com

### ABSTRACT

The article presents technical solutions for the implementation of a high-precision satellite positioning system when performing mine surveying in an open pit. A system was put into commercial operation at one of the fields of JSC "Sokolovsko-Sarbayskoe mining and processing production association" (JSC "SSGPO") this year. The project was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan through grants for scientific and technical projects 2018–2020 and was co-financed by a private partner, JSC "SSGPO". All work was carried out jointly with the Subsidiary Limited Liability Company "Institute of Space Engineering and Technology". The technology of differential correction of GNSS signals in the form of base stations of differential correction (BSDC) allows solving the problems of high-precision satellite positioning. The main task assigned to the continuously operating base station is the collection of code and phase data from GPS/GLONASS satellites and the distribution of this data to users (services of JSC "SSGPO" and specialists of contracting organizations performing mine surveying and geodetic work at the field). Development of a mobile module and the rationale for its inclusion in the BSDC is provided in this work.

**Keywords:** base station for differential correction (BSDC), active repeater, ultrashort waves (VHF), Global Navigation Satellite Systems (GNSS), pit.

Received: 10 October 2020

Peer-reviewed: 27 October 2020

Accepted: 30 October 2020

Baltiyeva Aminyam  
Abdulkhamitovna

### Information about authors:

Head of laboratory, Branch Republican State Enterprise «National center for complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan» Mining institute after D.A. Kunayev (Almaty, Kazakhstan); Email: igd.ogm@gmail.com; orcid id: <https://orcid.org/0000-0003-1089-3351>

Raskaliyev Almat Serikovich

PhD, Institute of space technique and technology (Almaty, Kazakhstan); Email: raskaliyev@mail.ru; orcid id: <https://orcid.org/0000-0003-4287-4286>

Samsonenko Anatoly Ivanovich

Lead software engineer, Institute of space technique and technology (Almaty, Kazakhstan); Email: anatolly.sam@yandex.kz; orcid id: <https://orcid.org/0000-0002-5651-6108>

Shamganova Lyazzat Sayevna

Professor of Mining, doctor of technical sciences, corresponding member of the National Academy of Sciences of the Kazakhstan Republic, Deputy Director for Research, Branch Republican State Enterprise «National center for complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan» Mining institute after D.A. Kunayev (Almaty, Kazakhstan); Email: shamls@mail.ru; orcid id: <https://orcid.org/0000-0001-5903-5118>

Huan Fan

Associate professor, Royal Institute of Technology (KTH) (Stockholm, Sweden); Email: huan.fan@abe.kth.se; orcid id: <https://orcid.org/0000-0001-9689-1597>

## Introduction

The base station for differential correction (BSDC) refers to the systems of receiving and processing navigation signals. BSDC is a land-based stationary station for receiving and processing GLONASS/GPS/BeiDou signals, includes software support (SS) for processing satellite measurements and a complex of radio-electronic and technical means [1, 2].

The base station of differential correction is intended for automated reception of navigation

signals, processing, storage, and provision of navigation data to consumers in the served area, as well as transmission of navigation data and service information to the differential correction center (CDC).

SS BSDC is intended for decoding the differential corrections stream, processing navigation data and inverse coding of the differential corrections stream for transmission via GSM and VHF channels to consumers of correcting information. CDC software

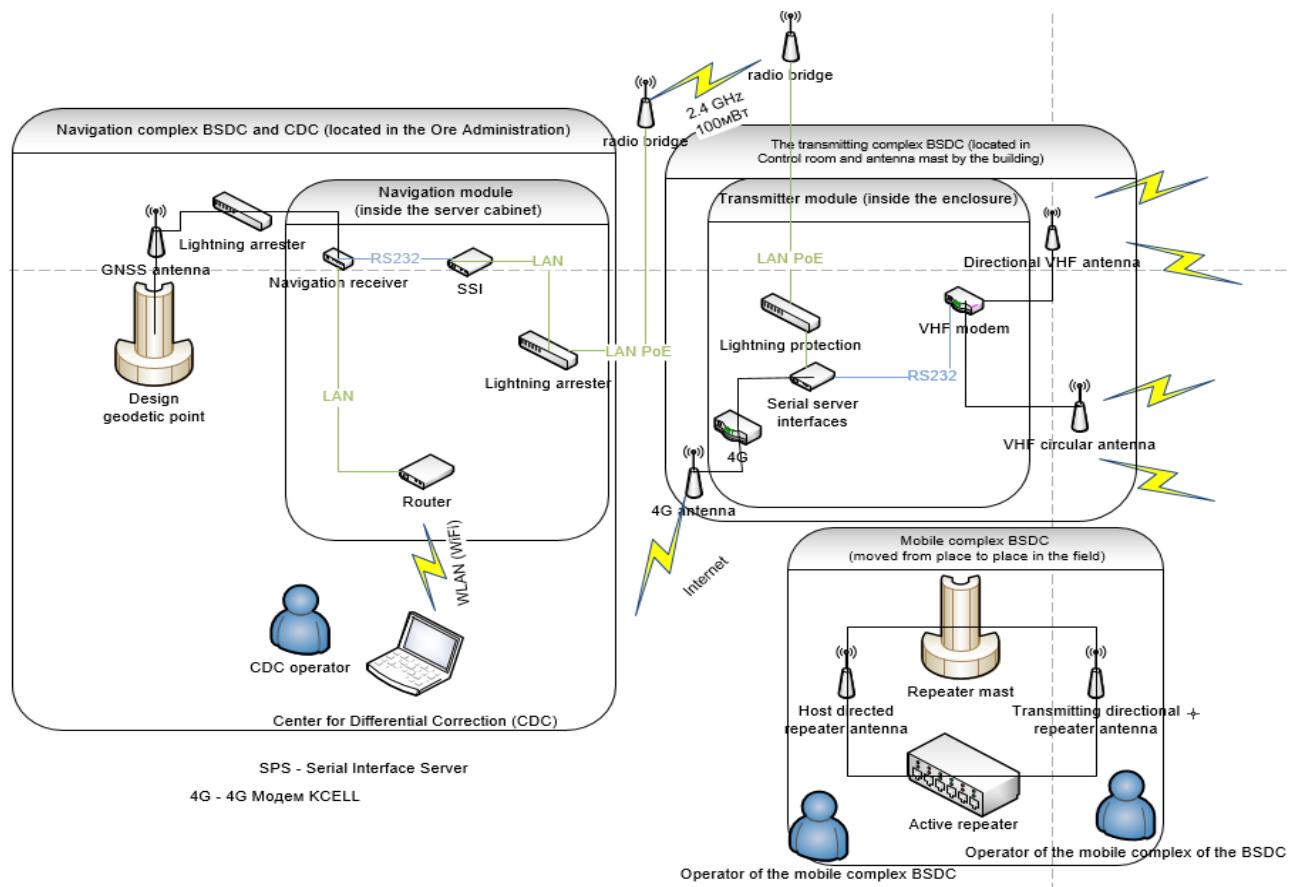


Figure 1 - Location of the BSDC complexes. **Mobile complex BSDC**

is designed for remote monitoring of the BSDC state, control of operating modes, and control of the BSDK operating modes.

The purpose of the BSDK creation is the formation and transmission of differential corrections, which are used by GPS receivers (rovers) of the Kacharsky pit of JSC "SSGPO".

BSDC can be divided into 3 interconnected complexes (navigation, transmitting and mobile complexes), containing the following main types of equipment:

- ✓ navigation equipment;
- ✓ computing equipment;
- ✓ telecommunication equipment;
- ✓ other equipment and devices.

The location of the BSDC complexes is shown in the figure 1.

The mining enterprise developed working design documentation (WDC) for the base station of differential correction (BSDC) prior to the start of the project. In general, the developed WDC includes: the BSDC specification; drawing of the geodetic point on which the base station is installed; BSDC operation manual and BSDC test program.

The development of a mobile complex is further considered in detail, taking into account the conditions of mine surveying at the Kacharsky pit.

The manual for the operation of the mobile complex BSDC is part of the general manual for the operation of the BSDC. The central element of BSDC is the repeater.

An active repeater is a transmitting and receiving radio technical device, which is located at intermediate points of radio communication lines, the function of which is to amplify the received signals and their further transmission [3]. The equipment of the mobile complex BSDC in general is shown in Figure 2.

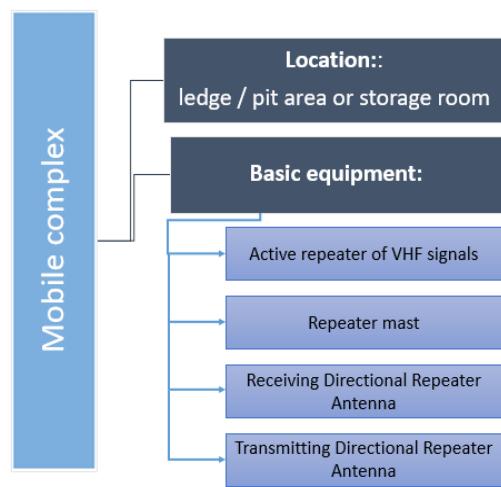


Figure 2 - Equipment of the mobile complex BSDC

Hytera RD625 analog-to-digital repeater was selected as a VHF signal repeater. Built-in mini duplex and power supply allow up to 25W output power. This functional design of the RD625 combines in one housing: a transceiver, a power supply, and a duplexer (see Figure 3) [4].

The power supply unit integrated into the RD625 allows for autonomous charging of the backup battery. Its output voltage is  $13.6V \pm 15\%$ , and its output system voltage is  $90 \sim 264VAC$ . If the input voltage is lost, the repeater automatically starts switching over to operation from the backup battery, without breaking the connection. RDAC software application allows to increase the efficiency of maintenance and control of the repeater and is used for its diagnostics and control [4].



**Figure 3 - Hytera RD625 repeater**

This type of repeater proved to be quite heavy and required a serious wind-resistant mast. Therefore, a folding design of the tripod-type repeater mast was developed. In order not to mount such structure every day, it was installed on a transport trolley (trailer), which made it possible to carry out its mobility.

The repeater with frequency transfer  $f_1/f_2$  is intended for radio coverage of shadow zones by creating a secondary radio zone at frequency  $f_2$ . This repeater has been tuned to operate with a VHF input signal at a frequency of ( $f_1$ )  $408.00$  MHz, and its output frequency ( $f_2$ ) is  $411.00$  MHz.

As a result, the mobile repeater included: folding telescopic mast, directional antennas with cables and connectors - 2 pcs, rotary nodes - 2 pcs, a protective box, the repeater itself, a power battery, wire extensions with tensioners and anchors - 3 pcs.

Orientation and setting the tilt of the antennas relative to the horizon, special mechanical tilt units 3 and 4 are made for fixing the antennas to the mast (see Figure 4). The nodes provide antenna tilt  $+30^\circ$ ,  $+15^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-15^\circ$ ,  $-30^\circ$ , as well as the necessary resistance to wind loads.

To change the angle of inclination of the antennas, it is required to unscrew the fixing screws shown in Figure 4, turn and tilt the plate with the antenna to the desired angle and torque down the screws.

To set the required orientation of the antennas, it is needed to loosen the upper and lower nuts of the tilt unit, shown in Figure 5a. While supporting the antenna and node, the antennas must be turned towards the control tower and secondary area, respectively. At the end of the procedure, tighten the nuts back.



a) tilt node -3 of receiving antenna -2 in position  $+15^\circ$   
b) tilt unit -4 of the transmitting antenna -7 in the  $0^\circ$  position

**Figure 4 - Special mechanical tilt units 3 and 4**

To link antennas to the repeater, the antenna cable of the receiving antenna is connected to the N-type connector on the repeater body, see 5b. The antenna cable of the transmitting antenna is joined to the N-type connector on the repeater body. If the length of the receiving antenna cable is not enough, an extension cable adapter is used.



a) receiving antenna at the top and transmitting antenna at the bottom of the mast  
b) repeater with a power supply battery in a protective box

**Figure 5 - Repeater and VHF antennas**

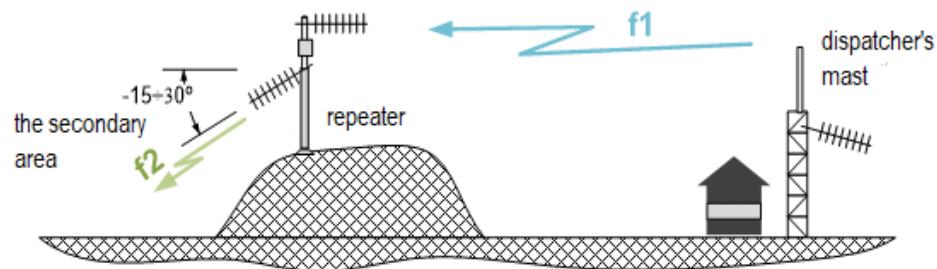


Figure 6 - Orientation of antennas when installing on dumps

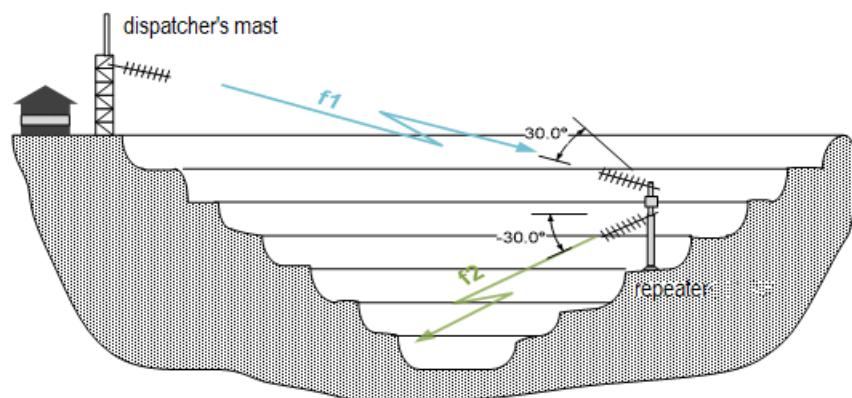


Figure 7 - Orientation of antennas when installed in a pit

It is important to remember that turning on and supplying power to the repeater - 20 by pressing the button - 28 (see Fig.5b) is allowed after connecting the antenna cables and the power must be turned off before disconnecting the antenna cables.

#### **Antenna orientation in various operating modes in open pit conditions**

If the working area is located on the surface of the pit behind the dumps, the receiving antenna of the repeater (upper) should be oriented towards the control tower using tilt nodes 3 and 4. The secondary radio coverage area (at frequency  $f_2$ ) will be provided in the sector of the transmitting (lower) directional antenna. The width of the secondary sector will be approximately  $35^\circ$ . The length of the secondary radio coverage area can be from 3 to 5 km, depending on the height of the repeater antennas above ground level.

If the repeater is far away from the control tower, the repeater should be located at a height (see Figure 6).

When placing the repeater in a pit, fix the antennas at tilt nodes 3 and 4 using locking screws 23 in the position  $+30^\circ$  and  $-30^\circ$ , respectively. The secondary radio coverage area (at frequency  $f_2$ ) will be located at the bottom of the pit (see Figure 7).

#### **Conclusion**

The use of global navigation satellite systems (GNSS) in open-pit conditions has some specific features. The design of the pit walls in the extreme position with steep slopes, as well as a constant increase in the pit depth, entails not only a decrease in the number of visible satellites but also an increase in sighting angles, which leads to an increase in the DOP coefficient (geometric decrease in accuracy) [5]. One of the possible ways to solve this problem was the development of a mobile complex BSDC, in particular, the use of an active repeater.

The significance of this project on a national scale consists of providing high-precision positioning of the territory of a mining enterprise and allows solving two main problems of open pit mining hereafter: increasing labor productivity through the introduction of digital technologies and significantly increasing its safety [6-8]. Implementation of the developed high-precision positioning system at the Kacharsky field will allow its use at other mining enterprises in Kazakhstan.

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

**Acknowledgements.** The article was written by the Grant Agreement No. 125 dated March 12, 2018, for the implementation of Project IRN AP05136083 "Development of a software and hardware complex for a high-precision satellite

positioning system for the JSC "SSGPO" field." We express our gratitude to the private partner of JSC "SSGPO" for co-financing the project and the possibility of its implementation at a mining enterprise.

## Ашық тау-кен жұмыстары жағдайында жоғары дәлдікті жерсеріктік жайғастыру жүйесінің бағдарламалық-техникалық кешенін әзірлеу

<sup>1\*</sup> Балтиева А. А., <sup>2</sup> Раскалиев А.С., <sup>2</sup> Самсоненко А.И., <sup>1</sup> Шамганова Л.С., <sup>3</sup> Фан Х.

<sup>1</sup> РМК «ҚР МШҚӘЖ ҰО» Д. А. Қонаев атындағы Тау-кен институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Фарыштық техника және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup> Корольдік технологиялық институт, Стокгольм, Швеция

\* Корреспондент автордың электрондық поштасы: igd.ogm@gmail.com

### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада ашық карьерде маркшейдерлік жұмыстарды орындау кезінде жоғары дәлдікті жерсеріктік жайғастыру жүйесін іске асыруға арналған техникалық шешімдер ұсынылған. Биыл бұл жүйе "ССҚӘБ"АҚ көн орындарының бірінде өнеркәсіптік пайдалануға енгізілді. Жобаны Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің (ҚР БҒМ) ғылым комитетті 2018-2020 жылдарға арналған ғылыми-техникалық жобаларға гранттар желісі бойынша қаржыландырылды және оны «Соколовско-Сарбайское тау-кен байыту өндірістік бірлестігі» АҚ ("ССҚӘБ"АҚ) жекеменшік серіктестігі қосымша қаржыландырылды. Барлық жұмыстар "Фарыштық техника және технологиялар институты" Еншілес жауапкершілігі шектеулі серіктестікпен (ЕЖШС) бірлесіп орындалды. Жоғары дәлдікті жерсеріктік жайғастыру есептерін шешүге мүмкіндік беретін технология - ДТБС-дифференциалды түзетудің базалық станциялары ғНЖЖ түріндегі сигналдарын дифференциалды түзету технологиясы болып табылады. Үздіксіз жұмыс істейтін базалық станцияға жүктелген негізгі міндет - GPS/ГЛОНАСС спутниктері бойынша кодтық және фазалық деректерді жинау және осы деректерді пайдаланушыларға ("ССҚӘБ" АҚ қызметтері мен көн орында маркшейдерлік-геодезиялық жұмыстарды орындастырып мердігер ұйымдардың мамандарына) тарату. Бұл жұмыста мобилді модульдің әзірлемесі және оны ДТБС құрамына қосудың негізdemесі келтірілген. **Түйін сөздер:** дифференциалды түзетудің базалық станциялары (ДТБС), белсенді қайталағыш, ультра қысқа толқындар (УҚТ), ғаламдық навигациялық жерсеріктік жүйелер (ғНЖЖ), карьер.

### Авторлар туралы ақпарат:

**Балтиева Аминя Абдулхамитқызы**

«Қазақстан Республикасының минералды шикізатты кешеніндегі қайта өңдеу үлттық орталығы» Республикалық мемлекеттік кәсіпорны филиалының зертхана мөнгөрушісі, Д.А. Қонаев (Алматы, Қазақстан); Email: igd.ogm@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1089-3351>

**Раскалиев Алмат Серікұлы**

PhD, фарыштық техника және технологиялар институты (Алматы, Қазақстан); Email: raskaliyev@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4287-4286>

**Самсоненко Анатолий Иванович**

Жетекши бағдарламалық жасақтама инженері, Фарыштық техника және технологиялар институты (Алматы, Қазақстан); Email: anatolly.sam@yandex.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5651-6108>

**Шамганова Ляззат Саяқызы**

Tau-кен профессоры, техника ғылымдарының докторы, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі, «Қазақстан Республикасының минералды шикізатты кешеніндегі қайта өңдеу үлттық орталығы» Республикалық мемлекеттік кәсіпорны» филиалы директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары» Д.А. Қонаев атындағы тау-кен институты (Алматы, Қазақстан); Email: shamls@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5903-5118>

**Хуаан Фан**

PhD, Корольдік Технологиялық Институты (KTH) (Стокгольм, Швеция); Email: huaan.fan@abe.kth.se; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9689-1597>

## Разработка программно-технического комплекса системы высокоточного спутникового позиционирования в условиях открытых горных работ

<sup>1\*</sup> Балтиева А. А., <sup>2</sup> Раскалиев А.С., <sup>2</sup> Самсоненко А.И., <sup>1</sup> Шамганова Л.С., <sup>3</sup> Фан Х.

<sup>1</sup> Институт горного дела им. Д.А. Конаева, Алматы, Казахстан

**АННОТАЦИЯ**

В статье представлены технические решения для реализации системы высокоточного спутникового позиционирования при выполнении маркшейдерских работ на открытом карьере. В этом году данная система введена в промышленную эксплуатацию на одном из месторождений АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение» (АО «ССГПО»). Проект был профинансирован Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (МОН РК) по линии грантов на научно-технические проекты на 2018–2020 гг. и прософинансируется частным партнером АО «ССГПО». Все работы выполнялись совместно с ДТОО «Институт космической техники и технологий». Технологией, позволяющей решать задачи высокоточного спутникового позиционирования, является технология дифференциальной коррекции сигналов ГНСС в виде базовых станций дифференциальной коррекции (БСДК). Основная задача, возложенная на непрерывно действующую базовую станцию – это сбор кодовых и фазовых данных по спутникам GPS/ГЛОНАСС и распределение этих данных пользователям (службам АО «ССГПО» и специалистам подрядных организаций, выполняющим маркшейдерско-геодезические работы на месторождении). В данной работе приводится разработка мобильного модуля и обоснование его включения в состав БСДК.

**Ключевые слова:** базовая станция дифференциальной коррекции (БСДК), активный ретранслятор, ультракороткие волны (УКВ), Глобальные навигационные спутниковые системы (ГНСС), карьер.

**Информация об авторах:****Балтиева Аминя Абдулхамитовна**

Заведующий лабораторией, Филиал РГП «Национальный центр комплексной переработки минерального сырья Республики Казахстан» Горный институт им. Д.А. Кунаева (Алматы, Казахстан); Email: igd.ogm@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1089-3351>

**Раскалиев Алмат Серикович**

PhD, Институт космической техники и технологий (Алматы, Казахстан); Email: raskaliyev@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4287-4286>

**Самсоненко Анатолий Иванович**

ведущий инженер-программист, Институт космической техники и технологий (Алматы, Казахстан); Email: anatolly.sam@yandex.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5651-6108>

**Шамганова Ляззат Саевна**

Профессор горного дела, доктор технических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Республики Казахстан, заместитель директора по научной работе Филиала республиканского государственного предприятия «Национальный центр комплексной переработки минерального сырья Республики Казахстан» Горный институт им. Д.А. Кунаева (Алматы, Казахстан); Email: shaml@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5903-5118>

**Хуаан Фан**

PhD Королевского технологического института (КТН) (Стокгольм, Швеция); Email: huaan.fan@abe.kth.se; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9689-1597>

**Cite this article as:** Baltiyeva A. A., Raskaliyev A. S., Samsonenko A. I., Shamganova L. S., Fan H. Development of the software and technical complex of the high-precision satellite positioning system in the conditions of open pit mining processes. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 42-48. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.35>

**Литература**

- [1] Huaan Fan. Direct solutions of three-dimensional coordinate transformation parameters//Interexpo Geo-Siberia. 2009. No.1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/direct-solutions-of-3d-coordinate-transformation-parameters> (date of the application: 30.07.2020)
- [2] Galiyev S.Zh., Dovzhenok A.S., Kol'ga A.D., Utешов E.T. Digitalization and the potential for improving the design and planning of mining operations in open cast mining / News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series of geology and technical sciences ISSN 2224-5278 Volume 1, Number 439 (2020), 146 – 154 <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.18>
- [3] Большая советская энциклопедия «Словари и энциклопедии на Академике». Интернет ресурс: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/127310/%D0%A0%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%BD%D1%81%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80> (дата обращения: 7.10.2020).
- [4] Официальный сайт инженерно-технической компании «АЛСИ-АЗИЯ-ПЕЙДЖ» <https://www.radio.com.kz/>. Интернет ресурс: <https://www.radio.com.kz/products/6/1928/> (дата обращения: 10.08.2019)
- [5] Горев Павел Александрович, Костиков Владимир Григорьевич Система высокоточной спутниковой навигации для управления процессами открытых горных работ // ГИАБ. 2015. №9. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sistema-vysokotochnoj-sputnikovoj-navigacii-dlya-upravleniya-protsessami-otkrytyx-gornyx-rabot>

vysokotochnoy-sputnikovoy-navigatsii-dlya-upravleniya-protsessami-otkrytyh-gornyh-rabot (дата обращения: 14.10.2020).

- [6] Baltiyeva, A.; Shamganova, L.; Raskaliyev, A.; Kuzmenko, S. Telecommunication decisions for high-precision satellite positioning on the Kacharsky pit // 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2019. Conference proceeding volume 19. Informatics, geoinformatics and remote sensing issue 2.2 – Albena, 2019, 333-340 p. DOI: 10.5593/sgem2019/2.2/S09.041 <https://www.sgem.org/index.php/elibrary-research-areas?view=publication&task=show&id=5505> (IF 0,25)
- [7] Кузьменко С. В., Шамганова Л. С., Ахмедов Д. Ш., Балтиева А. А. Информационно-навигационное обеспечение горных работ на карьерах Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного производственного объединения. Горный журнал, 2018, № 5, ISSN 00172278, стр. 27-32, DOI:10.17580/gzh.2018.05.11. <https://www.rudmet.ru/journal/1722/article/29555/> (IF 0,38)
- [8] Buktukov N.S., Gumenikov E. S., Asanov A.A. Mashataeva G. A. New solutions to the problems of stripping of ore bodies using inclined workings driven downward in conditions of increased water cut. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 25-32. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.33>

## Reference

- [1] Huaan Fan. Direct solutions of three-dimensional coordinate transformation parameters//Interexpo Geo-Siberia. 2009. No.1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/direct-solutions-of-3d-coordinate-transformation-parameters> (date of the application: 30.07.2020) (In Eng.).
- [2] Galiyev S.Zh., Dovzhenok A.S., Kol'ga A.D., Utешов Е.Т. Digitalization and the potential for improving the design and planning of mining operations in open cast mining / News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series of geology and technical sciences ISSN 2224-5278 Volume 1, Number 439 (2020), 146 – 154 <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.18> (In Eng.).
- [3] Bol'shaya sovetskaya entsiklopediya «Slovare i entsiklopedii na Akademike». [Great Soviet Encyclopedia "Dictionaries and Encyclopedias on Academician"]. (date of access: 10/07/2020). Internet resource: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/127310/%D0%A0%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%BD%D1%81%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80> (In Rus).
- [4] Ofitsial'nyy sayt inzhenerno-tehnicheskoy kompanii [The official website of the engineering and technical company] "ALSI-ASIA-PAGE" <https://www.radio.com.kz/>. Internet resource: <https://www.radio.com.kz/products/6/1928/> (date of access: 10.08.2019). (In Rus).
- [5] Gorev Pavel Alexandrovich, Kostikov Vladimir Grigorievich Sistema vysokotochnoy sputnikovoy navigatsii dlya upravleniya protsessami otkrytykh gornykh rabot [High-precision satellite navigation system for control of open-pit mining processes] // GIAB. 2015. No. 9. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sistema-vysokotochnoy-sputnikovoy-navigatsii-dlya-upravleniya-protsessami-otkrytyh-gornyh-rabot> (date of access: 10/14/2020). (In Rus).
- [6] Baltiyeva, A.; Shamganova, L.; Raskaliyev, A.; Kuzmenko, S. Telecommunication decisions for high-precision satellite positioning on the Kacharsky pit // 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2019. Conference proceeding volume 19. Informatics, geoinformatics and remote sensing issue 2.2 – Albena, 2019, 333-340 p. DOI:10.5593/sgem2019/2.2/S09.041 <https://www.sgem.org/index.php/elibrary-research-areas?view=publication&task=show&id=5505> (In Eng.).
- [7] Kuzmenko S. V., Shamganova L. S., Akhmedov D. Sh., Baltiyeva A. A. Informatsionno-navigatsionnoye obespecheniye gornykh rabot na kar'yerakh Sokolovsko-Sarbayskogo gorno-obogatitel'nogo proizvodstvennogo ob'yedineniya. [Information and navigation support of mining operations at the open pits of the Sokolovsko-Sarbaisky mining and processing production association]. Gornyy zhurnal = Mining Journal, 2018, No. 5, ISSN 00172278, pp. 27-32, DOI:10.17580/gzh.2018.05.11. <https://www.rudmet.ru/journal/1722/article/29555/> (In Rus).
- [8] Buktukov N.S., Gumenikov E. S., Asanov A.A. Mashataeva G. A. New solutions to the problems of stripping of ore bodies using inclined workings driven downward in conditions of increased water cut. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 25-32. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.33> (In Eng.).



УДК 661.692

DOI: 10.31643/2020/6445.36



МРНТИ 53.37.35

## Изучение физико-химических свойств теллурсодержащего промпродукта

<sup>1,2</sup> Ниценко А. В. \*, <sup>1,2</sup> Бурабаева Н. М., <sup>1,2</sup> Тулеутай Ф.Х., <sup>1,2</sup> Сейсембаев Р. С.,  
<sup>1,2</sup> Линник К. А., <sup>3</sup> Азлан М. Н.

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

<sup>2</sup> АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

<sup>3</sup> Образовательный университет Султана Идриса, Малайзия

\* Электронная почта автора: [a.nitsenko@satbayev.university](mailto:a.nitsenko@satbayev.university)

### АННОТАЦИЯ

Интерес технологов к теллнуру связан с его разнообразными физическими и химическими свойствами. Основным промышленным источником теллура служат медеэлектролитные шламы, в результате преработки которых теллур возможно реализовать как в элементном виде, так и в виде теллурсодержащего промпродукта. В данной работе изучены физико-химические свойства теллурсодержащего промпродукта ТОО «Казахмыс Смэлтинг», полученная в 2018 году. При проведении исследований были использованы такие методы анализа, как гранулометрический, рентгенофлюоресцентный и растровая электронно-зондовая микроскопия. Было установлено, что материал в основном представлен крупными агрегатами, имеющими размер от 0,2 мм, влажность пробы составляет 15,57 %, насыпная плотность составила без утряски 0,8 г/см<sup>3</sup>, с утряской – 0,88 г/см<sup>3</sup>, угол естественно откоса – 33°. Рентгенофлюоресцентным методом анализа установлен элементный состав материала, мас. %: Cu – 33,327; Te – 21,863; Se – 0,766, O – 35,116; S – 5,045. Рентгенофазовым анализом определено, что материал в основном находится в аморфном состоянии, были выявлены следующие фазы: Cu<sub>2,5</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, (Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>), (CuSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>). Теллурсодержащие фазы ввиду сильной аморфности обнаружить не удалось. Электронно-зондовой микроскопией установлено, что на поверхности промпродукта присутствуют гидросульфатные формы меди в виде чешуек. ЭДС-анализ отдельных участков показал, что патина, кроме таких элементов как медь, сера и кислород, также содержит в небольших количествах хлор, селен и до 25 % теллур. В открытом участке материала было установлено наличие небольших количеств серы, хрома, селена и до 45 % кислорода, что свидетельствует об его окислении.

**Ключевые слова:** Теллур, промпродукт, медеэлектролитный шлам, свойства, медь.

### Информация об авторах:

**Ниценко Алина Владимировна**

кандидат технических наук, заведующий лабораторией вакуумных процессов. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан. Email: [a.nitsenko@satbayev.university](mailto:a.nitsenko@satbayev.university). ORCID ID: 0000-0001-6753-0936

**Бурабаева Нурила Муратовна**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан. Email: [n.burabayeva@satbayev.university](mailto:n.burabayeva@satbayev.university). ORCID ID: 0000-0003-2183-2239

**Тулеутай Фархад Ханафияұлы**

магистр технических наук, инженер. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан. Email: [f.tuleutai@satbayev.university](mailto:f.tuleutai@satbayev.university). ORCID ID: 0000-0003-0802-283

**Сейсембаева Руслан Серикович**

докторант PhD, инженер. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан. Email: [r.seisembayev@satbayev.university](mailto:r.seisembayev@satbayev.university). ORCID ID: 0000-0002-9279-7111

**Линник Ксения Александровна**

магистр технических наук, инженер. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан. Email: [k.linnik@satbayev.university](mailto:k.linnik@satbayev.university). ORCID ID: 0000-0002-0683-1409

**Азлан М. Н.**

Кафедра физики, факультет естественных наук и математики Университета Пендикикан Султан Идрис, Танджунг Малим, Перак, 35900, Малайзия. Email: [azlanmn@fsmt.ups.edu.my](mailto:azlanmn@fsmt.ups.edu.my); ORCID ID: 0000-0002-2792-4145

## Введение

Интерес технологов к теллуре связан с его разнообразными физическими и химическими свойствами [1]. Так в стекольной промышленности при помощи добавки чистого теллура получают стёкла с высокими показателями преломления, а также специальные стёкла, пропускающие инфракрасные лучи в очень широком диапазоне. В резиновой промышленности теллур используют как аналог серы для вулканизации каучуков. В электронике теллур применяется в качестве полупроводника (для изготовления полупроводниковых холодильников). Довольно новой областью использования теллура является производство DVD-дисков, основой которой является плёнка диоксида теллура, легированная оловом и германием. Применение теллура (CdTe) в фотогальванике произвело революцию в индустрии солнечных элементов и стимулировало глобальный его спрос.

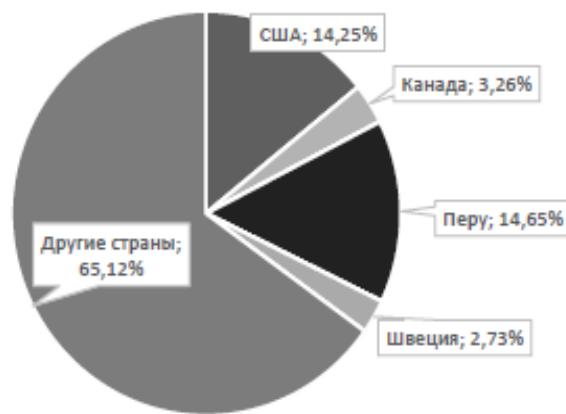
Почти половина производимого теллура используется для легирования стали и чугуна. Добавка теллура (0,03-0,04 %) ограничивает поглощение чугуном азота, измельчает зерно в стали, повышает её прочность и коррозионную стойкость. Легирование чугуна теллуром увеличивает его ковкость и стойкость к трещинообразованию. В цветной металлургии теллур применяют для улучшения обрабатываемости медных сплавов, прочностные и пластические характеристики сплавов на основе олова, алюминия и свинца. Легированный теллуром свинец используют для изготовления стойких оболочек кабелей погружных нефтяных насосов.

По информации на 1 января 2017 года, приведенной в [2], запасы теллура в мире по оценке USGS составляют 24570 тонн. Крупными запасами обладает США, Перу и ряд других стран (рисунок 1). Основными покупателями теллура на мировом рынке (рисунок 2) являются Малайзия с долей 12,8 %, Гонконг с долей 11,05 % и Филиппины с долей 10,79 %. Среди основных поставщиков теллура (рисунок 3) в период 2012-2016 можно выделить Турцию с долей 26,49 %, Гонконг с долей 12,45 % и Бельгию с долей 10,15 %. Авторы отчета отмечают, что объемы мировой торговли теллуром приведены по весу продукции, содержащей теллур, а не по весу металлического теллура.

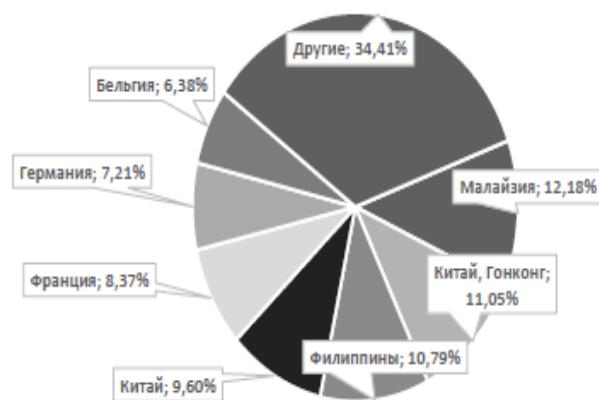
Основным промышленным источником теллура служат медеэлектролитные шламы,

представляющие собой многокомпонентный материал и содержащий до 45 % Cu, 5 % Au, 45 % Ag, 18 % Se, 10 % Te, 40 % Pb, 16 % Sb и 9 % As [3]. Как правило, медь в шламах представлена в элементной форме, селен и теллур – в виде селенидов и теллуридов благородных металлов, меди.

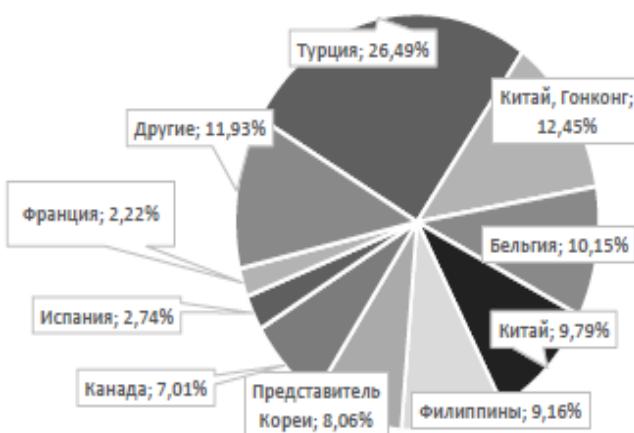
Все схемы переработки шлама отличаются многостадийностью и включают в себя комплекс металлургических переделов, цель которых – получение товарных продуктов: благородные металлы, элементные селен и теллур. Существует довольно широкий спектр приемов переработки медеэлектролитных шламов, что обусловлено разнообразием их химического и фазового составов [4-9].



**Рисунок 1 – Структура мировых запасов теллура на 01.01.2017 г. [2]**



**Рисунок 2 – Доли стран в импорте теллура в 2012-2016 гг [2]**



**Рисунок 3 – Доли стран в экспорте теллура в 2012–2016 гг [2]**

Крупнейшим производителем меди на территории Республики Казахстан является ТОО «Корпорация «Казахмыс», производящее поиск, разведку, добычу, обогащение, переработку и реализацию получаемых продуктов. Одним из видов товарной продукции Корпорации является теллурид меди, переработка которого позволяет организовать выпуск элементного теллура технических марок.

На Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Казахмыс Смэлтинг» обезмеживание шлама проводят посредством автоклавного выщелачивания [10]. При этом:

- обезмеженный шлам поступает на плавку в печь Калдо,
- теллурсодержащий раствор – на стадию цементации для извлечения теллура в виде товарного продукта – теллурода меди.

АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО») на протяжении долгого времени занимается вопросами извлечения селена из промпродуктов [11-14]. Кроме того, в настоящее время в Институте разрабатывается технология извлечения элементного теллура из теллурсодержащего промпродукта (проект АР08052016) с целью получения товарного элементного теллура высокоеффективным и экологически безопасным способом как на металлургических предприятиях Республики Казахстан, так и за рубежом.

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств теллурсодержащего промпродукта ТОО «Казахмыс Смэлтинг».

### Экспериментальная часть

Гранулометрический состав партии теллурсодержащего промпродукта ТОО

«Казахмыс Смэлтинг», усреднённой методом квартования, определялся классификацией на аналитических ситах с разными размерами ячеек полотен. Предварительно материал был высушен.

Влажность определена путем нагрева исходного промпродукта в вакуумном сушильном шкафу при давлении 7,8 кПа и температуре 70 °C до установления постоянной массы навески.

Насыпная плотность (без утряски и с утряской) определена с помощью мерного цилиндра. Все необходимые в процессе выполнения работ взвешивания образцов проводились на аналитических весах PA214C (Ohaus-Pioneer) с погрешностью ±0,0005 г.

Элементный состав теллурсодержащего промпродукта определялся рентгенофлуоресцентным анализом с помощью рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра Axios. Минералогический состав диагностировался рентгенофазовым анализом на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение Cu-K $\alpha$ , и растровой электронно-зондовой микроскопией посредством электронного растрового микроанализатора JEOL JXA-8230 фирмы «JEOL».

### Обсуждение результатов

В 2018 году АО «ИМиО» была приобретена партия теллурсодержащего промпродукта ТОО «Казахмыс Смэлтинг» в количестве 8,3 кг. Заводской теллурид меди представляет собой сыпучий материал различной крупности, без запаха (рисунок 4). Цвет – бледно-зеленый (оливковый). Видно, что промпродукт достаточно сильно окомкован.



**Рисунок 4 – Теллурсодержащий промпродукт ТОО «Казахмыс Смэлтинг»**

Гранулометрическим методом анализа усредненной пробы полученного промпродукта (масса пробы – 500 г) был определен фракционный состав теллурсодержащего сырья, приведенный в таблице 1. Как видно из теллурида меди, перед дальнейшей переработкой его целесообразно направлять на стадию измельчения, что позволит провести извлечение теллура наиболее полно.

Влажность пробы, составляющая 15,57 %, определена экспериментально путем ее нагрева в вакуумном сушильном шкафу при давлении 7,8 кПа и температуре 70 °C до установления постоянной массы навески. Исходная масса промпродукта, помещаемая в сушильный шкаф, составляла 0,5 кг.

**Таблица 1** – Фракционный состав теллурсодержащего промпродукта

Крупность материала, мм	< 0,1	0,1-0,2	0,2-0,5
Количество, %	5,01	4,18	13,08
Крупность материала, мм	0,5-1	1-2,5	>2,5
Количество, %	19,21	30,15	28,37

Насыпная плотность заводского теллурида меди (масса навески – 20 г) определена с помощью мерного цилиндра и составила без утряски 0,8 г/см<sup>3</sup>, с утряской – 0,88 г/см<sup>3</sup>, угол естественно откоса – 33°.

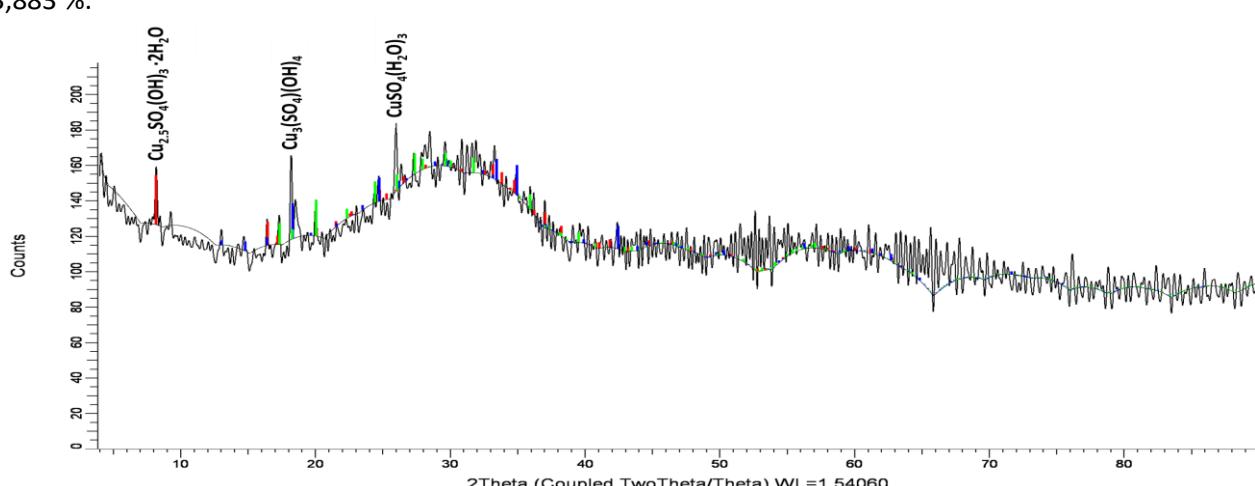
Рентгенофлуоресцентным методом анализа установлено, что основными элементами в пробе теллурида меди после сушки являются, мас. %: Cu – 33,327; Te – 21,863; Se – 0,766, O – 35,116; S – 5,045; содержание прочих колеблется от сотых до десятых долей процента и в сумме составляет 3,883 %.

результатов анализа, материал в основном представлен крупными агрегатами, имеющими размер 0,2 мм и более, класс крупности менее 0,2 мм суммарно составляет лишь 9,19 %. Поэтому ввиду сильной степени окомкованности

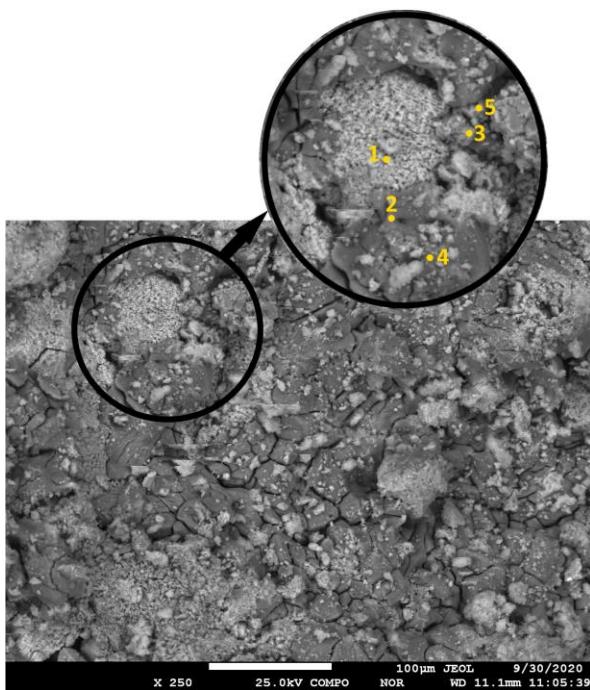
Посредством рентгенофазового анализа (рисунок 5) было определено, что материал в основном находится в аморфном состоянии. Из кристаллических фаз были выявлены фазы водных сульфатов меди различного состава: страндбергит ( $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), антлерит ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ), бонаттит ( $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ), которые предают материалу зеленоватую окраску. Указанные фазы являются естественными продуктами коррозии меди под воздействием окружающей среды (патина) в условиях сильной влажности и большого содержания серы [15]. Теллурсодержащие фазы ввиду сильной аморфности обнаружить не удалось.

Более подробная информация о морфологии поверхности промпродукта получена растровой электронно-зондовой микроскопией (рисунок 6). Было установлено, что гидросульфатные формы меди присутствуют на поверхности зерен промпродукта в виде чешуек и покрывают ее почти полностью. ЭДС-анализ отдельных участков, отмеченных на рисунке 6 точками 1-5, показал (таблица 2), что патина, кроме таких элементов как медь, сера и кислород, также содержит в небольших количествах хлор, селен и до 27 % теллура. Следует отметить, что в открытом участке материала было установлено наличие небольших количеств серы, хлора, селена и до 45 % кислорода, что свидетельствует об его окислении.

Присутствие хлора объясняется атмосферным окислением материала, а селен является естественной примесью в теллуре.



**Рисунок 5** – Рентгенограмма промышленного теллурсодержащего промпродукта



**Рисунок 6 – Поверхность теллурсодержащего продукта**

**Таблица 2 – Элементный состав отдельных участков поверхности теллурсодержащего промпродукта**

Элемент	Содержание элементов в точке ЭДС-анализа, мас. %				
	1	2	3	4	5
O	41,91	42,24	40,72	50,94	46,08
S	4,02	4,35	16,58	16,04	3,86
Cl	1,26	1,01	0,89	0,04	2,99
Cu	23,13	24,68	37,76	30,26	22,48
Se	0,75	0,61	-	-	0,48
Te	28,93	27,10	4,06	2,71	23,10

### Выводы

В результате проведенной работы были определены следующие физико-химические свойства:

- материал в основном представлен крупными агрегатами, имеющими размер от 0,2 мм, класс крупности менее 0,2 мм суммарно составляет лишь 9,19 %,

- влажность пробы составляет 15,57 %,
- насыпная плотность составила без утряски 0,8 г/см<sup>3</sup>, с утряской – 0,88 г/см<sup>3</sup>, угол естественно откоса – 33°,

• рентгенофлуоресцентным методом анализа установлен элементный состав материала, мас. %: Cu – 33,327; Te – 21,863; O – 35,116; S – 5,045, Se – 0,766; содержание прочих колеблется от сотых до десятых долей процента и в сумме составляет 3,883 %,

• рентгенофазовым анализом определено, что материал в основном находится в аморфном состоянии, были выявлены следующие фазы:  $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4)$ ,  $(\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3)$ . Теллурсодержащие фазы ввиду сильной аморфности обнаружить не удалось.

• электронно-зондовой микроскопией установлено, что на поверхности промпродукта присутствуют гидросульфатные формы меди в виде чешуек. ЭДС-анализ отдельных участков показал, что патина, кроме таких элементов как медь, сера и кислород, также содержит в небольших количествах хлор, селен и до 25 % теллура. В открытом участке материала было установлено наличие небольших количеств серы, хлора, селена и до 45 % кислорода, что свидетельствует об его окислении.

Полученные данные будут способствовать разработке новых и усовершенствованию существующих технологий по получению металлического теллура.

**Конфликт интересов.** От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант АР08052016). Авторы выражают благодарность и глубокую признательность Сукурову Булату Мендгалиевичу, Бахытұлы Наурызбеку, Даирхановой Дане Осербаевне за проведение аналитических работ.

### Study of physical and chemical properties of tellurium-containing middlings

<sup>1,2</sup> Nitsenko A. V.\* , <sup>1,2</sup> Burabaeva N. M., <sup>1,2</sup> Tuleutay F.Kh., <sup>1,2</sup> Seisembaev R. S.,  
<sup>1,2</sup> Linnik K. A., <sup>3</sup> Azlan M. N.

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

<sup>2</sup> Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Universiti Pendidikan Sultan Idris, Malaysia

\* Corresponding author email: a.nitsenko@satbayev.university

**ABSTRACT**

The process experts are concerned in tellurium due to its various physical and chemical properties. The copper anode slime is the main industrial source of tellurium, after processing of that tellurium becomes marketable product and can be sold both in elemental form and tellurium-containing middling. Physical and chemical properties of the tellurium-containing middling of Kazakhmys Smelting LLP produced in 2018 have been studied in this paper. The following methods have been applied during the study: particle size distribution, X-ray phase, X-ray fluorescence and scanning electron probe microscopy. It was found that material is mainly represented by the large pieces of 0.2 mm in size, with moisture content of 15.57 %, bulk density of 0.8 g/cm<sup>3</sup> without tapping and 0.88 g/cm<sup>3</sup> with tapping, the angle friction - 33°. The elemental composition of the material was determined by X-ray fluorescence method as follows, wt. %: Cu – 33.327; Te – 21.863; Se – 0.766, O – 35.116; S – 5.045. X-ray phase analysis showed that material is mainly in the amorphous state, the following phases had been identified:  $Cu_{2.5}SO_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ ,  $CuSO_4(H_2O)_3$ . Tellurium-containing phases could not be detected due to strong amorphism. Hydrosulfate forms of copper in the form of flakes have been found on the surface of the middlings by electron probe microscopy. EDS analysis of individual areas showed that patina also contains small amounts of chlorine, selenium and up to 25 % tellurium, in addition to such elements as copper, sulfur and oxygen. Small amounts of sulfur, chromium, selenium and up to 45 % of oxygen has been found in the open area of material, that is specific for its oxidation.

**Keywords:** Tellurium, middlings, copper anode slime, properties, copper.

**Information about authors:**

**Nitsenko Alina Vladimirovna**

*Candidate of Technical Sciences, head of the vacuum processes laboratory, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan. Email: a.nitsenko@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0001-6753-0936*

**Burabaeva Nurila Muratovna**

*Candidate of Technical Sciences, senior researcher, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan. Email: n.burabayeva@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0003-2183-2239*

**Tuleytay Farkhad Khanafiyauly**

*Master of Technical Sciences, engineer, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan. Email: f.tuleutai@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0003-0802-283*

**Seisembaev Ruslan Serikovich**

*PhD doctoral student, engineer, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan. Email: r.seisembayev@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0002-9279-7111*

**Linnik Xseniya Aleksandrovna**

*Master of Technical Sciences, engineer, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan. Email: k.linnik@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0002-0683-1409*

**Azlan M. N.**

*Physics Department, Faculty of Science and Mathematics, Universiti Pendidikan Sultan Idris, Tanjung Malim, Perak, 35900, Malaysia. Email: azlanmn@fsmt.upsi.edu.my; ORCID ID: 0000-0002-2792-4145*

## Құрамында теллур бар өндірістік өнімнің физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу

**1,2 Ниценко А. В. \*, 1,2 Бурабаева Н. М., 1,2 Тулеутай Ф.Х., 1,2 Сейсембаев Р. С.,  
1,2 Линник К. А., 3 Азлан М. Н.**

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

<sup>2</sup> *АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан*

<sup>3</sup> *Сұлттан Үдірыс атындағы білім беру университеті, Малайзия*

\* Автордың электрондық почтасы: [a.nitsenko@satbayev.university](mailto:a.nitsenko@satbayev.university)

**ТҮЙІНДЕМЕ**

Технологтардың теллурға қызығушылығы оның әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттерімен байланысты. Теллурдің негізгі өндірістік көзі мыс электролитті шламы болып табылады, оны өндеде нәтижесінде теллурды элемент түрінде де, құрамында теллур бар орта өнім түрінде де алуға болады. Бұл жұмыста 2018 жылы алынған «Kazakhmys Smelting» ЖШС-нің теллуры бар өндірістік өнімнің физико-химиялық қасиеттері зерттелген. Зерттеу барысында біз бөлшектердің мөлшерін үлестіру, рентгендік фаза, рентгендік флуоресценция және растрлы электронды-зондты микроскопия сияқты талдау әдістерін қолдандық.

Мақала келді: 15 қыркүйек 2020  
Сараптамалық шолу: 30 қазан 2020  
Қабылданды: 09 қараша 2020

Материал негізінен мөлшері 0,2 мм ірі агрегаттардан тұрады, үлгінің ылғалдылығы 15,57 %, шайқамағандағы үйінділік тығыздығы 0,8 г/см<sup>3</sup>, шайқағанда 0,88 г/см<sup>3</sup> болды, табиғи еңіс бұрышы – 33° болатындығы анықталды. Рентгендік флуоресцентті талдау әдісі материалдың элементтік құрамын анықтады, мас. %: Cu – 33,327; Te – 21,863; Se – 0,766, O – 35,116; S – 5,045. Рентгендік фазалық талдау материалдың негізінен аморфты қүйде екендігін анықтады, келесі фазалар анықталды: Cu<sub>2,5</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Теллур бар фазаларды күшті аморфты болғандағы анықтау мүмкін болмады. Электронды зондты микроскопия арқылы өндірістіктік өнімнің бетінде мыстың қабыршақ түріндегі гидросульфат формалары болатындығы анықталды. Жеке аймақтардың ЭСҚ талдауы, патинада мыс, құқырт және оттегі сияқты элементтерден басқа, аз мөлшерде хлор, селен және 25 % -ке дейін теллур бар екендігін көрсетті. Материалдың ашық бөлімінде аз мөлшерде құқырт, хром, селен және 45 % дейін оттегінің болатындығы анықталды, бұл оның тотығуын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** Теллур, өндірістік өнім, мыс электролит шламы, қасиеті, мыс.

#### Авторлар туралы акпарат:

**Ниценко Алина Владимировна**

техника ғылымдарының кандидаты, вакуумдық үрдістер зертханасының меңгерушісі. Satbayev University, АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан. Email: a.nitsenko@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0001-6753-0936

**Бурабаева Нурила Муратовна**

техника ғылымдарының кандидаты, аға ғылыми қызметкер. Satbayev University, АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан. Email: n.burabayeva@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0003-2183-2239

**Тулеутай Фархад Ханафияұлы**

техника ғылымдарының магистрі, инженер. Satbayev University, АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан. Email: f.tuleutai@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0003-0802-283

**Сейсембаев Руслан Серикович**

phD докторы, инженер. Satbayev University, АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан. Email: r.seisembayev@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0002-9279-7111

**Линник Ксения Александровна**

техника ғылымдарының магистрі, инженер. Satbayev University, АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан. Email: k.linnik@satbayev.university. ORCID ID: 0000-0002-0683-1409

**Азлан М. Н.**

физика кафедрасы, жаратылыстану-математика факультеті, Университет Пендиикан Сұлтан Идрис, Танджунг Малим, Перак, 35900, Малайзия. Email: azlanmn@fsmt.upsi.edu.my; ORCID ID: 0000-0002-2792-4145

**Ссылка на данную статью:** Ниценко А. В., Бурабаева Н. М., Тулеутай Ф. Х., Сейсембаев Р. С., Линник К. А., Азлан М. Н. Изучение физико-химических свойств теллурсодержащего промпродукта // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. -2020. №4( 315), стр. 49-56. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.36>

**Cite this article as:** Nitsenko A. V., Burabaeva N. M., Tuleytay F. Kh, Seisembayev R. S., Linnik X. A., Azlan M. N. Izuchenie fiziko-himicheskikh svojstv tellursoderzhashhego promprodukta [Study of physical and chemical properties of tellurium-containing middlings]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 49-56. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.36>

## Литература

- [1] Молдавер, Т. И. Теллур // Химия и жизнь. – 1972. - № 3. – С. 17-21.
- [2] Мировой и российский рынок селена и теллура 2018: анализ, обзор, янв. 2018 / Группа аналитиков по изучению рынков металлов «International Metallurgical Research Group». - [www.metalresearch.ru](http://www.metalresearch.ru), 2018. – 71 с.
- [3] ИТС 24-2017: Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НДТ, 2017. – 202 с.
- [4] Efimov, A. A., Leonov, A. S., Kozhanov, A. L., Kuzmina, I. S. Processing of copper electrolyte slimes with a carbonaceous reductant // Tsvetnye metally. – 2018. – № 6. – С. 52-58. DOI: 10.17580/tsm.2018.06.07
- [5] Mastugin, S. A., Naboichenko, S. S. Processing of copper-electrolyte slimes: Evolution of technology // Russuan Journal of Non-ferrous Metals. – 2012. – V. 53, Iss. 5. – P. 367–374. <https://doi.org/10.3103/S1067821212050070>
- [6] Xing, W. D., Lee, M. S. Leaching of gold and silver from anode slime with a mixture of hydrochloric acid and oxidizing agents // Geosystem Engineering. – 2017. – V. 20, Iss. 4. – P. 216-223. <https://doi.org/10.1080/12269328.2017.1278728>
- [7] Xiao, L., Wang, Y. L., Yu, Y., Fu, G. Y., Han, P. W., Sun Z. H. I., Ye, S. F. An environmentally friendly process to selectively recover silver from copper anode slime // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 187. – P. 708-716. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.203>
- [8] Yunji Ding, Shengen Zhang, Bo Liu, Bin Li. Integrated process for recycling copper anode slime from electronic waste smelting // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 165. – P. 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.094>
- [9] Лебедь, А. Б., Набойченко, С. С., Шунин В. А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь»: учеб. пособие для студентов / под ред. С. С. Набойченко. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2015. – 112 с.
- [10] ТОО «Корпорация «Казахмыс» развивает аффинаж на Балхашском медеплавильном заводе. [Электрон. ресурс] – 2018. – URL: <http://metalmininginfo.kz/archives/5671> (дата обращения 07.10.2020)

- [11] Kenzhaliyev, B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* – 2019. – № 3. – P. 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [12] Linnik, K.A., Sharipova, A.S., Zagorodnyaya, A.N. A slurry emission off a pulp appeared after metallurgic gases wash of balkhash copper smelting plant by spinning // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* – 2019. – № 2. – P. 5-13. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.11>
- [13] Загородняя, А. Н. Шлам сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода – альтернативный источник получения селена на предприятии. Обзор. // *Комплексное использование минерального сырья.* – 2018. – № 4. – С. 46-55. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.29>
- [14] Кенжалиев, Б. К., Требухов, С. А., Володин, В. Н., Требухов, А. А., Тулеутай, Ф. Х. Извлечение селена из промпродуктов металлургического производства // *Комплексное использование минерального сырья.* – 2018. – № 4. – С. 56-64. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.30>
- [15] Krätschmer, A., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C. The evolution of outdoor cooper patina // *Corrosion Science.* – 2002. – V. 44, Iss. 3. – P. 425-450. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00081-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00081-6)

## Reference

- [1] Moldaver T. I. *Tellur (Tellurium). Khimiya i zhizn' = Chemistry and life.* 1972. 3, 17-21 (in Russ.).
- [2] Mirovoy i rossijskiy rynok selena i tellura 2018: analit. obzor, yanv. 2018 [World and Russian selenium and tellurium marketes 2018: analyte. review, Jan. 2018]. Metal Markets Analyst Group "International Metallurgical Research Group". [www.metalresearch.ru](http://www.metalresearch.ru), 2018. 71 (in Russ.)
- [3] ITS 24-2017: *Proizvodstvo redkih i redkozemel'nyh metallov* [Production of rare and rare earth metals]. Moscow: Bureau of BAT. 2017. 202 (in Russ.)
- [4] Efimov, A. A., Leonov, A. S., Kozhanov, A. L., Kuzmina, I. S. Processing of copper electrolyte slimes with a carbonaceous reductant. *Tsvetnye metally.* 2018. 6, 52-58. DOI: 10.17580/tsm.2018.06.07 (in Eng.)
- [5] Mastyugin, S. A., Naboichenko, S. S. Processing of copper-electrolyte slimes: Evolution of technology. *Russuan Journal of Non-ferrous Metals.* 2012. 5 (53), 367-374. <https://doi.org/10.3103/S1067821212050070> (in Eng.)
- [6] Xing, W. D., Lee, M. S. Leaching of gold and silver from anode slime with a mixture of hydrochloric acid and oxidizing agents. *Geosystem Engineering.* 2017. 4 (20), 216-223. <https://doi.org/10.1080/12269328.2017.1278728> (in Eng.)
- [7] Xiao, L., Wang, Y. L., Yu, Y., Fu, G. Y., Han, P. W., Sun Z. H. I., Ye, S. F. An environmentally friendly process to selectively recover silver from copper anode slime. *Journal of Cleaner Production.* 2018. 187, 708-716. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.203> (in Eng.)
- [8] Yunji Ding, Shengen Zhang, Bo Liu, Bin Li. Integrated process for recycling copper anode slime from electronic waste smelting. *Journal of Cleaner Production.* 2017. 165, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.094> (in Eng.)
- [9] Lebed', A. B., Nabojchenko, S. S., Shunin V. A. *Proizvodstvo selena i tellura na OAO «Uraljelektromed»: ucheb. posobie dlya studentov* [Production of selenium and tellurium at the JSC "Uralelectromed": textbook. student manual]. ed. S. S. Naboichenko. Ekaterinburg: Ural University Publishing House. 2015, 112. (in Russ.)
- [10] TOO «Korporatsiya «Kazakhmys» razvivaet affinazh na Balkhashskom medeplavil'nom zavode [Corporation "Kazakhmys" LLP develops refining at the Balkhash copper plant. Electronic resource]. 2018. URL: <http://metalmininginfo.kz/archives/5671> (date of treatment 10/07/2020). (in Russ.)
- [11] Kenzhaliyev, B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* 2019. 3, 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30> (in Eng.)
- [12] Linnik, K.A., Sharipova, A.S., Zagorodnyaya, A.N. A slurry emission off a pulp appeared after metallurgic gases wash of balkhash copper smelting plant by spinning. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* 2019. 2, 5-13. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.11> (in Eng.)
- [13] Zagorodnyaya, A. N. *Shlam sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda – al'ternativnyj istochnik polucheniya selena na predpriyatiu. Obzor* [Slame from the sulfuric acid shop of the Balkhash copper smelting plant is an alternative source of selenium at the enterprise. Overview]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* 2018. 4, 46-55. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.29> (in Russ.)
- [14] Kenzhaliyev, B. K., Trebukhov, S. A., Volodin, V. N., Trebukhov, A. A., Tuleutay, F. Kh. *Izvlechenie selena iz promproduktov metallurgicheskogo proizvodstva* [Extraction of selenium from industrial products of metallurgical production]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'a = Complex Use of Mineral Resources.* 2018. 4. 56-64. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.30> (in Russ.)
- [15] Krätschmer, A., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C. The evolution of outdoor cooper patina. *Corrosion Science.* 2002. 3 (44), 425-450. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00081-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00081-6) (in Eng.)



UDC 669.16

DOI: 10.31643/2020/6445.37



IRSTI 53.31.21

## Calculation of material and heat balance of melting refined ferrochrome using the new complex reducing agent of aluminosilicochrome

<sup>1</sup> Baisanova A.M., <sup>2</sup> Shabanov Ye.Zh., <sup>3</sup> Grigorovich K.V.

<sup>1</sup> Karaganda Technical University, Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup> Abishev Chemical and metallurgical Institut, Karaganda, Kazakhstan

<sup>3</sup> Baikov Institute of metallurgy and materials science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

\* Corresponding author email: ye.shabanov@gmail.com

### ABSTRACT

The article presents the results of calculating the material and thermal balances of refined ferrochrome (RFeCr) smelting using a new reducing agent. According to the results of the material balance and enlarged laboratory tests, it was found that when the traditional reducing agent silicochrome (FeSiCr48) is completely replaced with a complex alloy of aluminosilicochrome (FeAlSiCr), a metal of the following chemical composition can be obtained, %: Cr 66.8-69.1; C 0.21-0.29, Si 1.91-2.02. The composition of FeAlSiCr for silicon and chromium is the same as that of FeSiCr48, but additionally contains Al. In the process of obtaining refined ferrochrome, this aluminum passed into slag and changed its phase composition. In the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, the phase composition of the slag moved from the region of bicalcium silicate to the region of helenite, which allowed to obtain non-crumbing slags. In addition, due to the high activity of FeAlSiCr (where,  $\Sigma = \text{Si} + \text{Al} \geq 60\%$ ), the basicity of the slag was maintained at the level of CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.6-1.7, against to 2. Based on the results of the heat balance calculation, it was found that the use of a complex FeAlSiCr reducing agent leads to a 24% reduction in electricity consumption. The low power consumption compared to the classical technology is explained by the presence of two active elements in the FeAlSiCr, silicon and aluminum. Thus, the amount of heat introduced by exothermic reactions prevails with the heat introduced by electrical energy.

**Keywords:** refined ferrochrome, aluminosilicochrome , reductant, ferroalloy, material balance.

Received: 10 October 2020  
Peer reviewed: 26 October 2020  
Accepted: 24 November 2020

Baisanova Aidana Maksutovna

### Information about authors:

Doctoral student of Karaganda Technical University, Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: Email: baisanova.aidana@mail.ru

Shabanov Yerbol Zhaksylykuly

PhD, head of the laboratory "Ferroalloys and recovery processes", Chemical and metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-6902-1211. Email: ye.shabanov@gmail.com

Grigorovich Konstantin Vsevolodovich

Doctor of Engineering Sciences, head of the Center for collective use of scientific equipment "Diagnostics of materials" of the Institute of metallurgy and materials science. A. A. Baykov, RAS, Moscow, Russian Federation. Email: grigorov@imet.ac.ru.

## Introduction

The production and use of a complex aluminosilicochrome alloy is a complex scientific and technical problem associated with the development of effective technological processes for their production and the rationalization of alloy compositions. Therefore, for the development of the aluminosilicochrome alloy, a scientific base was created based on the regularities of the state diagrams of the Fe-Al-Si-Cr system, and laboratory and enlarged laboratory tests were carried out in an ore-thermal furnace with a transformer power

of 200 kVA to obtain the alloy itself with its further use at smelting of refined ferrochrome (RFeCr).

Considering the disadvantages (scattering of slags, an increase in the basicity and multiplicity of the slag, as well as the consumption of specific electricity to obtain 1 ton of metal) of the current technology for smelting refined ferrochrome at the Abishev Chemical and Metallurgical Institute, work was carried out to replace the traditional reductant ferrosilicochrome with a new alloy - aluminosilicochrome. The use of aluminosilicochrome as a reducing agent instead of ferrosilicochrome is due to the sufficient content of silicon and aluminum in it. The presence of

chemical compounds and solid solutions of iron, silicon and aluminum in aluminosilicochrome should significantly reduce the losses of silicon and aluminum for oxidative processes when interacting with atmospheric oxygen [1-4].

In comparison with the traditional method, the developed technology for smelting refined ferrochrome has the following advantages:

- increasing the degree of extraction of chromium into metal;
- establishing the value of the basicity of the slag and, as a result, reducing the consumption of lime and reducing the frequency of slag;
- stabilization of final slags from spillage.

At the Abishev Chemical and Metallurgical Institute research was carried out on the smelting of refined ferrochrome using a complex reductant aluminosilicochrome in a refining-type electric furnace with a transformer power of 300 kVA [5].

In general, the process of smelting RFeCr using the new reducing agent was characterized by stable electrode fit. The use of aluminosilicochrome has led to the intensification of processes in the furnace. Fluctuations in the current load were noted closer to the time the alloy was tapped from the furnace, when metal accumulated in the furnace bath. The reaction zone was characterized by a high temperature (temperature of white heat, over 1200 °C).

During the campaign, 29 heats were carried out. It has been established that when using a new complex reductant aluminosilicochrome metal and slag with the following chemical compositions are obtained, %: Cr 66,8-69,1; C 0,21-0,29, Si 1,91-2,02 (metal); Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,13-7,94; SiO<sub>2</sub> 20,37-26,41; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,24-21,97; CaO 27,87-35,8; MgO 11,95-18,26 (slag). The resulting metal in terms of the content of the main elements corresponds to the grade composition of low-carbon ferrochrome (GOST 4757 - 91, ISO 5448 - 81). Despite the relatively high percentage of carbon (0,52 %) in the composition

of the new reducing agent aluminosilicochrome, its content in the final metal (RFeCr) corresponded to the permissible limits.

The use of the FeAlSiCr alloy contributed to the stabilization of the structure of self-disintegrating slags from disintegration due to the movement of their phase region from larnite to the helenite region. The samples of the obtained slags were kept in natural conditions for several months and their resistance to spillage was visually established.

In industrial furnaces, about 5,2 MW of electricity is consumed to smelt 1 ton of low-carbon ferrochrome. Given the large heat losses and structural features of the experimental 300 kVA furnace, it is impossible to achieve this figure. Therefore, in order to issue an objective assessment of the specific power consumption, appropriate calculations were carried out.

The aim of this work is to calculate the material and heat balances of refined (low-carbon) ferrochrome smelting using a complex reductant aluminosilicochrome. The tasks of calculating the material balance are to determine the consumption of a complex reductant aluminosilicochrome and to compare the results of smelting refined ferrochrome by traditional and proposed methods. Another task of the calculations is the theoretical determination and comparison of the specific consumption of electrical energy.

### Calculated part

The material balance was calculated using the method of F.P. Edneral and A.F. Filippov [6].

To carry out experimental studies on the development of a technology for smelting refined ferrochrome, chromium ore of the Donskoy GOK was used, as a fluxing material - burnt lime, in which the content of calcium oxide is 75-80 %. The chemical compositions of the charge materials are shown in tables 1-3.

**Table 1** – The chemical composition of chrome ore

Chrome ore, %									
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P	other
45,09	6,44	1,30	14,29	8,99	10,42	2	0,024	0,02	3,21

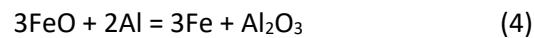
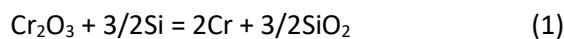
**Table 2** – The chemical composition of the complex alloy FeAlSiCr

FeAlSiCr (aluminum-chrome-silicon), %					
Cr	Si	Al	C	Ca+Mg	Fe
13,9	51,07	21,66	0,51	0,5	9,97

**Table 3** – The chemical composition of lime

Lime, %								
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>FeO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>other</b>
0,23	67,77	0,01	0,01	0,0089	0,01	0,024	0,02	30,97

The charge calculation was based on the following chemical reaction equations (1-4):



In the course of calculating the ratio of charge materials on the basis of production and literature data, the following distribution of elements was taken (table 4).

**Table 4** – Distribution of recovered items

<b>Element</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>
Converts, %: into metal	85	95	1	5	50
into slag	15	5	89	85	25
away	0	0	10	10	25

**Table 5** – Estimated material balance of refined ferrochrome smelting at slag basicity

<b>Basicity (CaO/SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Set, kg</b>		<b>Received, kg</b>	
	chrome ore	aluminosilicochrome	metal	slag
1,7	100,00	26,99	49,85	121,20
	lime	70,31	away	24,98
	air oxygen	3,14	discrepancy	4,41
	total	200,44	total	200,44

The results of calculations of the material balance of refined ferrochrome production using a complex reducing agent are presented in table 5.

To calculate the heat balance, we used the thermophysical characteristics of materials, the heat effects of reactions, and the results of calculating the material balance. In the incoming part of the heat balance, the physical heat of the charge, the heat of exothermic reactions, and the heat introduced by electricity were taken into

account. In the consumable part, the heat content of the metal and slag, the loss of the furnace surface and with the exhaust gases.

For a comparative assessment of the results of calculating the heat balance of smelting RFeCr, table 6 presents the calculated data of the authors [7], which shows the heat balance of the production of low-carbon ferrochrome using the traditional reductant - ferrosilicochrome.

**Table 6** – Heat balance of production of low-carbon ferrochrome using ferrosilicochrome

<b>Coming, %</b>		<b>Expenditure, %</b>	
Physical heat of the charge + heat of oxidation C (electrodes)	4,1	Heat content of metal	11,5
Heat of exothermic reduction reactions, slag formation, combustion of excess reduction	30,7	Slag heat content	71,4
Heat introduced by electricity	65,2	Furnace surface loss	7,5
		Waste gas losses	9,6
Total	100	Total	100

The results of calculating the heat balance of refined ferrochrome using the complex reductant aluminosilicochrome are presented in table 7. In the calculations, as a rule, the ambient temperature is taken as the zero point in temperature. The

charge will add additional heat if its temperature exceeds the temperature of the medium. Since in our case, according to the calculation conditions, preliminary heating of the charge is not provided, the charge will not add additional heat.

**Table 7** - Results of calculating the heat balance of refined ferrochrome using a complex reductant aluminosilicochrome

<b>Coming</b>			<b>Expenditure</b>		
<b>Article</b>	<b>kj</b>	<b>%</b>	<b>Article</b>	<b>kj</b>	<b>%</b>
Physical heat of the charge	0	0	Heat content of the alloy	77 100	7,1
Exothermic reactions	946 288	87,53	Slag heat content	677 918	62,7
Electricity	134 767	12,46	Heat content of gaseous products	4 249	0,3
			Endothermic reactions	23 727	2,1
			Heat loss	298 161	27,5
<b>Total</b>	<b>1 081 055</b>	<b>100,0</b>	<b>Total</b>	<b>1 081 055</b>	<b>100,0</b>

### The discussion of the results

The low power consumption in comparison with the classical technology is explained by the presence of aluminum in the composition of aluminosilicochrome. In the heat balance it is shown that, depending on the used reducing agent, the values of the introduced heat of exothermic reactions and electricity change (tables 6-7).

Based on the results of heat balance calculations, the specific power consumption for the production of 1 ton of refined ferrochrome was determined, which is 3,9 MW/t. If we compare the production data (5,2 MW/t) with the obtained data, then the energy savings when using the new reducing agent is 25%.

using a complex aluminum-chromium-containing alloy of aluminosilicochrome as a reducing agent have been performed. As a result of calculating the heat balance, it was found that the use of a complex reductant in the smelting of refined ferrochrome leads to a 25% decrease in power consumption.

2. According to the results of enlarged laboratory tests, it was found that with the complete replacement of the traditional reducing agent silicochrome (FeSiCr48) with a complex alloy of aluminosilicochrome (FeAlSiCr), it is possible to obtain a metal of the following chemical composition, %: Cr 66,8-69,1; C 0,21-0,29, Si 1,91-2,02.

### Conclusions

1. Calculations of the material and heat balances of refined ferrochrome smelting when

### Conflict of interest

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

## Алюмосиликохромды жаңа кешенді тотықсыздандырылышты қолдана тырып, тазартылған феррохромды балқытудың материалдық және жылу балансын есептеу

<sup>1</sup>Байсанова А.М., <sup>2</sup>Шабанов Е.Ж., <sup>3</sup>Григорович К.В.

<sup>1</sup>Қарағанды Техникалық Университети, Қарағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институты, Қарағанды, Қазақстан

<sup>3</sup>А.А. Байков атындағы Металлургия және материалтану институты, РГУ, Мәскеу, Ресей Федерациясы

\* Corresponding author email: ye.shabanov@gmail.com

**ТҮЙІНДЕМЕ**

Мақала келді: 10 қазан 2020  
 Сараптамалық шолу: 26 қазан 2020  
 Қабылданды: 24 қараша 2020

Мақалада жаңа тотықсыздандырышты қолдана отырып, тазартылған феррохромды (РФХ) балқытудың материалдық және жылу баланстарын есептеу нәтижелері көлтірілген. Материалдық баланс және ірілендірілген-зертханалық сынақтар нәтижелері бойынша дәстүрлі тотықсыздандырыш силикохромды (ФСХ48) алюмосиликохром (ФАСХ) кешенді қорытпасына толық ауыстыру кезінде келесі химиялық құрамдағы металды алуға болатындығы анықталды, %: Cr 66,8-69,1; C 0,21-0,29, Si 1,91-2,02. ФАСХ-тың құрамы кремний мен хром бойынша ФСХ48-мен бірдей, бірақ құрамында қосымша Al-i бар. Тазартылған феррохромды алу барысында бұл алюминий қожаға етіп, оның фазалық құрамын өзгертті. CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> жүйесіндегі қождың фазалық құрамы екі кальцийлі силикаттан (ларнит) геленит аймағына көшті, сейтіп үгітілмейтін кесек қождарды алуға мүмкіндік берді. Бұдан басқа, ФАСХ белсенділігінің жоғары болуына байланысты (мұнда,  $\Sigma = Si + Al \geq 60\%$ ) қождың негізділігінің бірлігін 2 емес, CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,6-1,7 деңгейінде ұстап тұру мүмкін болды. Жылу балансын есептеу нәтижелері бойынша ФАСХ кешенді тотықсыздандырыштың пайдалану электр энергиясының шығынын 24%-ға азайтуға мүмкіндік берді. Классикалық технологиямен салыстырғанда электр энергиясының төмен шығыны ФАСХ-тың құрамында екі белсенді элементтің, кремний мен алюминийдің болуымен түсіндіріледі. Осылайша, экзотермиялық реакциялар арқылы енгізілетін жылу мөлшері электр энергиясымен берілген жылудан басым болады.

**Түйін сөздер:** тазартылған феррохром, алюмосиликохром, тотықсыздандырыш, ферроқорытпа, материалдық баланс.

**Авторлар туралы ақпарат:**

**Байсанова Айдана Максутовна**

Қарағанды Техникалық Университетінің докторантты, Қарағанды, Қазақстан. ORCID ID: Email: baisanova.aidana@mail.ru

**Шабанов Ербол Жақсылықұлы**

PhD докторы, "Ферроқорытпалар және тотықсыздандыру үрдістері" зертханасының менгерушісі, Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0001-6902-1211. Email: ye.shabanov@gmail.com

**Григорович Константин Всеволодович**

Техника ғылымдарының докторы, А. А. Байков атындағы Металлургия және материалтану институтының "Материалдар диагностикасы" ғылыми жабдықтарын үзкымдық пайдалану орталығының менгерушісі, РГА, Мәскеу, Ресей Федерациясы. Email: grigorov@imet.ac.ru.

## Расчет материального и теплового баланса плавки рафинированного феррохрома с использованием нового комплексного восстановителя алюмосиликохрома

<sup>1</sup> Байсанова А.М., <sup>2</sup> Шабанов Е.Ж., <sup>3</sup> Григорович К.В.

<sup>1</sup> Карагандинский Технический Университет, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup> Химико-металлургический институт имени Ж.Абисеева, Караганда, Казахстан

<sup>3</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН  
г. Москва, Российская Федерация

\* Электронная почта автора: ye.shabanov@gmail.com

**АННОТАЦИЯ**

В статье представлены результаты расчета материального и теплового балансов выплавки рафинированного феррохрома (РФХ) с использованием нового восстановителя. По результатам материального баланса и укрупненно-лабораторных испытаний установлено, что при полной замене традиционного восстановителя силикохрома (ФСХ48) на комплексный сплав алюмосиликохром (ФАСХ) можно получить металл следующего химического состава, %: Cr 66,8-69,1; C 0,21-0,29, Si 1,91-2,02. Состав ФАСХ по кремнию и хрому такой же, как у ФСХ48, но дополнительно содержит Al. В процессе получения рафинированного феррохрома этот алюминий перешел в шлак и изменил его фазовый состав. В системе CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> фазовый состав шлака переместился из области двукальциевого силиката в область геленита, что позволило получить не рассыпающиеся шлаки. В добавок из-за высокой активности ФАСХ (где,  $\Sigma = Si + Al \geq 60\%$ ) основность шлака удалось поддерживать на уровне CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,6-1,7, против к 2. По результатам расчета теплового баланса установлено, что использование комплексного восстановителя ФАСХ приводит к уменьшению расхода электроэнергии на 24%. Низкий расход электроэнергии по сравнению с классической технологией объясняется наличием в составе ФАСХ двух активных элементов, кремния и алюминия. Таким образом, количество вносимого тепла экзотермическими реакциями преобладает с теплом вносимой электрической энергией.

**Ключевые слова:** рафинированный феррохром, алюмосиликохром, восстановитель, ферросплав, материальный баланс.

**Информация об авторах:**

**Байсанова Айдана Максутовна**

Докторант Карагандинского Технического Университета, Караганда, Казахстан. ORCID ID: Email: baisanova.aidana@mail.ru

**Шабанов Ербол Жақсылықұлы**

Доктор PhD, заведующий лабораторией «Ферросплавов и процессов восстановления», Химико-металлургический институт имени Ж.Абисеева, Караганда, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-

6902-1211. Email: ye.shabanov@gmail.com

Григорович Константин  
Всеволодович

Доктор технических наук, заведующий Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика материалов» Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН, Москва, Российская Федерация. Email: grigorov@imet.ac.ru.

**Cite this article as:** Baisanova A.M., Shabanov Ye.Zh., Grigorovich K.V. Calculation of material and heat balance of melting refined ferrochrome using the new complex reducing agent of aluminosilicochrome. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineralndik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2020. № 4 (315), pp. 57-62.

<https://doi.org/10.31643/2020/6445.37>

## Литература

- [1] Акуов А.М., Толымбеков М.Ж., Избембетов Д.Д. и др. Термографические исследования хромового сырья и шихт на его основе // Повышение качества образования и научных исследований: Матер. междунар. науч.-практ. конф. – Екибастуз, Казахстан, 2008. – С. 320-323.
- [2] Алмагамбетов М.С. Разработка технологии выплавки рафинированных сортов феррохрома с применением ферросиликоалюминия: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Караганда: ХМИ, 2009. – 138 с.
- [3] Морозов А.Н., Лисняк С.С., Беликов А.М. Изменение состава и структуры хромистых руд в процессе их нагревания и восстановления // Сталь. – 1963. – №2. – С.137-139.
- [4] Беляев С.В., Кузгебекова Х.М., Каргина Н.А., Жинова Е.В. Разработка математической модели процесса извлечения хрома из хромсодержащего материала // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. – № 6. – С. 33-40.
- [5] Shabanov Ye., Baisanov S., Grigorovich K., Baisanova A., Toleukadyr R., Saulebek Zh. Recovery of low-carbon ferrochrome with multi-component aluminum-silicon-chrome (Al - Si - Cr) alloy // Metalurgija. – 2020. – № 4. – P. 514-516.
- [6] Еднерал Ф.П. Расчеты по электротермии стали и ферросплавов / Ф.П. Еднерал, А.Ф. Филиппов – М.: Металлургиздат, 1956 – 189 с.
- [7] Е.Н. Акимов. Расчет материального и теплового баланса плавки низкоуглеродистого феррохрома с использованием комплексного восстановителя // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – №39. – С.122-124.

## Reference

- [1] Akuov A.M., Tolymbekov M.ZH., Izbembetov D.D. i dr. *Termograficheskie issledovaniya hromovogo syr'ya i shiht na ego osnove* // Povyshenie kachestva obrazovaniya i nauchnyh issledovanij: Mater. mezhd.-nauch. prakt. konf. (Improving the quality of education and research: Materials of the international scientific and pract. conf.) Ekibastuz, Kazakhstan, 2008. 320-323. (in Russ.).
- [2] Almagambetov M.C. *Pazpabotka texnologii vyplavki pafinipovannyx coptov feppoxrroma c ppimeneniem feppocilikalojuminija* (Development of technology for smelting refined grades of ferrochrome using ferrosilicoaluminium): dic. ... kand. texn. nauk: 05.16.02. Karaganda: ChMI, 2009. 138. (in Russ.).
- [3] Morozov A.N., Lisnyak S.S., Belikov A.M. *Izmenenie sostava i struktury hromistyh rud v processe ih nagrevaniya i vosstanovleniya* (Changes in the composition and structure of chromium ores during their heating and recovery). Stal'= Steel. 1963. 2. 137-139. (in Russ.).
- [4] Belyaev S. V., Kuzgibekova H. M., Kargina N. A., Zhinova E. V. *Razrabotka matematicheskoy modeli processa izvlecheniya hroma iz hromsoderzhashchego materiala* (Development of a mathematical model of the process of extracting chromium from a chromium-containing material). *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources.* 2011.6, 33-40. (in Russ.).
- [5] Shabanov Ye., Baisanov S., Grigorovich K., Baisanova A., Toleukadyr R., Saulebek Zh. Recovery of low-carbon ferrochrome with multi-component aluminum-silicon-chrome (Al-Si-Cr) alloy. Metalurgija. 2020. 4, 514-516. (In Eng.).
- [6] Edneral F. P. *Raschety po elektrotermii stali i ferrosplavov* (Calculations on the electrothermy of steel and ferroalloy) / F. P. Edneral, A. F. Filippov - M.: Metallurgizdat, 1956-189. (in Russ.).
- [7] E.N. Akimov. *Raschet material'nogo i teplovogo balansa plavki nizkouglerodistogo ferrohroma s ispol'zovaniem kompleksnogo vosstanovitelya* (Calculation of the material and thermal balance of low-carbon ferrochrome melting using a complex reducing agent). *Vestnik YUUrGU = Bulletin Of SUSU.* 2012.39,122-124. (in Russ.).



УДК 669-1

DOI: 10.31643/2020/6445.38



МРНТИ 53.31.21

## Выплавка высокоуглеродистого ферромарганца на высокоосновных шлаках

<sup>1\*</sup>Сариев О. Р., <sup>2</sup>Досекенов М. С., <sup>1</sup>Келаманов Б. С., <sup>1</sup>Абдирашит А. М.

<sup>1</sup> Академический региональный университет им. К.Жубанова, г. Актобе, Казахстан

<sup>2</sup>ТОО «Научно-исследовательско-инжениринговый центр ERG», Актобе, Казахстан

\* Электронная почта автора: rafhatsson@mail.ru

### АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты лабораторного и крупнолабораторного испытаний по выплавке высокоуглеродистого ферромарганца на высокоосновных шлаках. При лабораторных испытаниях подтверждены, что повышение основности шлаков ферромарганцевого производства благоприятно влияет на восстановление марганца в металле и снижение концентрации кремния в нем. Однако, высокая основность делает шлак тугоплавким и вязким, приводя к большим потерям марганца со шлаком. Использование боратовых флюсов решает этот вопрос, воздействуя на физико-химические свойства конечных шлаков, что позволяет вести процесс при высоких основностях с достижением оптимальных технологических показателей. Полученные положительные результаты лабораторных опытов послужили основой для апробации разработанной технологии в полупромышленном масштабе с выплавкой высокоуглеродистого ферромарганца флюсным способом из марганцевой руды месторождения «Богач». В результате изучения выплавки углеродистого ферромарганца в крупно-лабораторных условиях установлена возможность передела марганцевых руд на высокоосновных шлаках при соответствующем регулировании транспортных свойств шлака на стандартный металл с высокими технико-экономическими показателями. При этом наилучшие показатели достигаются при отношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в шлаке, равном 1,8 и с содержанием оксида бора в шлаке 0,8%. Установлено, что при этих условиях полученные борсодержащие высокоосновные шлаки углеродистого ферромарганца не подвержены рассыпанию.

**Ключевые слова:** Ферромарганец, боратовый флюс, основность, шлак, степень

### Информация об авторах:

**Сариев Отеген Рафхатович**

кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, горного и нефтегазового дела технического факультета Академического регионального университета имени К.Жубанова, Актобе, Казахстан. Email: rafhatsson@mail.ru.

**Досекенов Мурат Сагитжанович**

инженер-технолог ТОО «Научно-исследовательский инжениринговый центр ERG», Актобе, Казахстан. Email: dosekenov.ms@mail.ru

**Келаманов Бауыржан Сатыбалдыұлы**

кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, горного и нефтегазового дела технического факультета Академического регионального университета имени К.Жубанова, Актобе, Казахстан. Email: Kelamanov-b@mail.ru.

**Әбдірашит Асылбек Мирамханұлы**

магистр технических наук, преподаватель кафедры металлургии, горного и нефтегазового дела технического факультета Академического регионального университета имени К.Жубанова, Актобе, Казахстан. Email: asik\_942017@mail.ru

### Введение

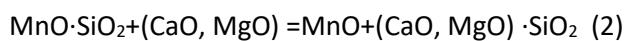
Наиболее важной задачей при выплавке марганцевых ферросплавов является повышение степени извлечения марганца в сплав. Обусловлено это тем, что до настоящего времени не установлены оптимальные параметры процесса выплавки

высокоуглеродистого ферромарганца. Одним из положительных моментов электропечной плавки марганцевых ферросплавов является относительно невысокая величина потерь марганца с реакционными газами. В этом случае, при достаточном количестве восстановителя в шихте извлечение марганца будет определяться распределением его между

металлом и шлаком, которое, в свою очередь, зависит от активности марганца в шлаке. Если допустить, что такое распределение в условиях промышленной плавки близко к равновесному, то, следовательно, оно должно определяться температурой реакционной зоны и составом (основностью) шлака и металла. Многочисленные исследования доказывают о значительном влиянии основности шлака на распределение марганца. При этом некоторые авторы оптимальной для выплавки ферромарганца называют величину основности около 1,2, другие рекомендуют более высокие значения основности при соответствующем регулировании транспортных свойств шлака. При ведении процесса на высокоосновных шлаках, для обеспечения благоприятных условий восстановительных процессов необходимо, чтобы образующийся оксидный (руднофлюсовой) расплав обладал пониженной вязкостью и температурой кристаллизации. По данным [1], наличие в шихте MnO, SiO<sub>2</sub> и других оксидов создает условия для образования силикатов при температуре ниже восстановления свободной (MnO) до (Mn) и (SiO<sub>2</sub>) до (Si), что обуславливает переход их в шлаковый расплав. Поэтому марганец и кремний восстанавливаются в основном не из свободных оксидов, а из оксидов, связанных в силикаты:



Имеющиеся в шлаке основные оксиды CaO и MgO повышают активность MnO вследствие протекания реакций:



В мировой практике ферросплавного производства имеется опыт получения стандартного высокоуглеродистого ферромарганца в доменных печах на высокоосновных шлаках (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,6-1,7) [2-6]. При этом достигается увеличение степени извлечения марганца по сравнению с действующей технологией получения этого сплава в электропечах. С повышением основности шлака растет активность (MnO) и снижается активность кремнезема (SiO<sub>2</sub>), что создает условия для полного восстановления и перехода марганца в ферромарганец. Высокая шахта доменной печи обеспечивает конденсацию испаряющегося в зонах высоких

температур восстановленного марганца, что уменьшает потери его с газами по сравнению с низкошахтными ферросплавными печами. При одинаковых составах высокоосновных шлаков и прочих равных условиях выплавки высокоуглеродистого ферромарганца, вязкость доменных шлаков существенно ниже, чем электропечных. Сравнительный анализ показывает, что причиной этого является существенное различие в содержании серы. Из-за высокого удельного расхода кокса с содержанием серы 1,5-1,8%, достигающего 1800-1850 кг на 1т доменного ферромарганца, концентрация ее в шлаках возрастает до 2,5-3%. В условиях электроплавки, когда за счет электроэнергии уменьшается расход кокса, в шлаках содержится около 0,5-0,8% S [7].

Для лабораторных исследований в качестве шихтовых материалов использовали смесь марганцевых руд месторождений «Мынарал» и «Богач» в соотношении 40:60 с добавками необходимого количества кокса. Данное соотношение выбрано для обеспечения в марганцевом сырье не менее 42% марганца и соотношения марганца к железу не менее 8,5 [8-13]. В качестве флюсующей добавки и борсодержащих материалов применяли оксид кальция и оксид бора марки ЧДА. Марганцевую руду и кокс продробили до фракции – 5мм и все шихтовые материалы прокаливали до постоянного веса при 900°C. Технический и химический составы шихтовых материалов приведены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1** Химический состав марганцевой руды, %

Марганцевая руда	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P
Мынарал	45,20	1,00	12,00	2,60	0,55	2,78	0,046
Богач	40,16	8,01	10,10	2,21	0,20	5,94	0,042
Смесь	42,17	5,20	10,86	2,36	0,34	4,67	0,043

**Таблица 2** Технический и химический состав кокса, %

Материалы	A <sup>c</sup>	V	W	C <sub>TB</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	P	Ca O	Mg O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Кокс	19,3 8	6,0 9	2,4 4	73,8 6	-	-	-	-	-	-
Зола кокса	-	-	-	-	10, 25	40,5 9	0,1 38	9,6 8	6,08 1	14,6

Опыты проводили в тиглях высотой 40мм и диаметром 25мм, изготовленных из высокочистого графита. Плавку вели в высокотемпературной печи сопротивления Таммана. Печь Таммана представляет собой

исследовательскую установку, предназначенную для получения высоких температур и применяемую для моделирования металлургических процессов. Данная высокотемпературная установка снабжена нагревателем, рабочим пространством которой служит угольная труба, и силовым трансформатором. Регулирование температуры в печи производится плавно при помощи тиристорного регулятора напряжения, который включен в первичную обмотку силового трансформаторного тока, что позволяет получать на выходных шинах ток в несколько тысяч ампер при низком напряжении (от 0,5 до 15В). Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, горячий спай которой в армированном корундизовом чехле подводился к дну тигля.

Установка предназначена для плавки металлов, шлаков и других продуктов металлургии. Набивку печи по всему объему рекомендуется выполнять угольной крошкой, просеянной через сито 4-6 мм, а у контактных колец, для плотного контакта – через сито 200 меш. Водоохлаждаемыми элементами печи являются медные контактные кольца, тиристоры, корпус и крышки. Регулирование напора воды производится вентилями для подачи в холодильники соответствующих элементов. Сброс воды осуществляется в канализацию.

С целью более полного восстановления марганца из шлака и повышения степени извлечения его в сплав, были проведены лабораторные исследования по выплавке высокоуглеродистого ферромарганца с варьированием основности в пределах 1,3-2,0 и использованием боратовых флюсов. Расчеты шихты производили на получение конечного шлака с основностью  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , равным 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0 при следующих принятых коэффициентах перехода компонентов шихты в продукты плавки [14, 15]:

Компоненты	В сплав, %	В шлак, %	Потеря с газами, %
Марганец	80	8	12
Кремний	10	90	-

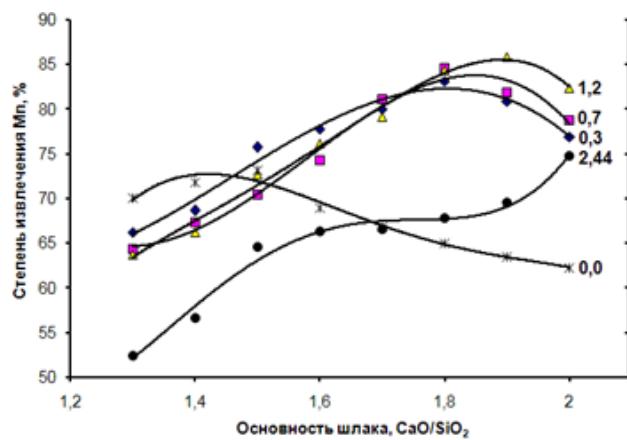
Количество боратового флюса задавали из расчета получения в шихте 0,3-2,44%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Составы опытных шихт, рассчитанных по стандартной методике, представлены в таблице 3. Всего было проведено 40 опытов. При каждом

значении заданной основности количество оксида бора в шихте составляло, %: 0; 0,3; 0,7; 1,2; 2,44. Предварительно сдозированную и перемешанную шихту засыпали в графитовый тигель и помещали в заранее нагретую до заданной температуры печь. В интервале температур 1500-1550°C происходило полное проплавление шихтовых материалов. После расплавления сплав выдерживали в печи 1,5 часа при температуре 1550°C.

Таблица 3 Состав шихты

№ п/п	Марганцевая руда, г	Кокс, г	CaO, г	$\text{B}_2\text{O}_3$ , г
1-5	50	10	5,85	0-1,22
6-10	50	10	6,45	0-1,22
11-15	50	10	7,01	0-1,22
16-20	50	10	7,57	0-1,22
21-25	50	10	8,13	0-1,22
26-30	50	10	8,69	0-1,22
31-35	50	10	9,25	0-1,22
36-40	50	10	9,80	0-1,22

После охлаждения пробы металла и шлака подвергали взвешиванию и химическому анализу. Химический анализ проб произведен согласно ГОСТу-227726-77,-22772.4-77,22772.6-77,22772.7-96. Результаты плавок приведены в таблице 4 и на рисунках 1-2.



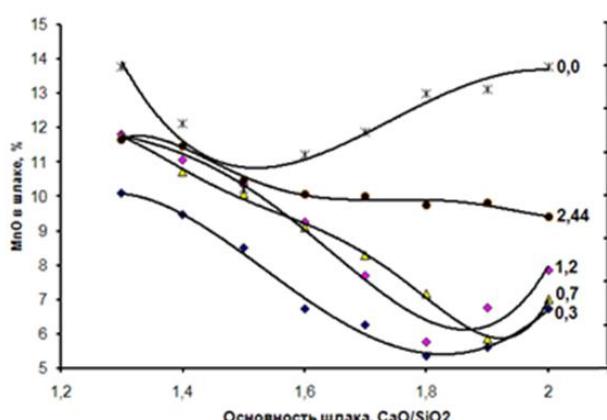
цифры у кривых – количество оксида бора, г/100г руды

Рисунок 1 Зависимость степени извлечения марганца от основности шлака

В ходе лабораторных тигельных плавок степень извлечения марганца в сплав не превышала 82%, что связано с повышенным переходом марганца в газовую fazу из-за отсутствия фильтрующего слоя из шихтовых

материалов, как в руднотермической электропечи. Как показали термодинамические расчеты, проведенные с помощью программного комплекса «АСТРА-4» [16] интенсивный переход марганца в газовую фазу начинается при температуре 1600°С.

Как видно из рисунков 1 и 2, при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца по классической технологии (без бора) повышение основности более 1,5 приводит к ухудшению кинетических условий восстановления компонентов в сплав и, как следствие увеличивает потери марганца со шлаком [4].

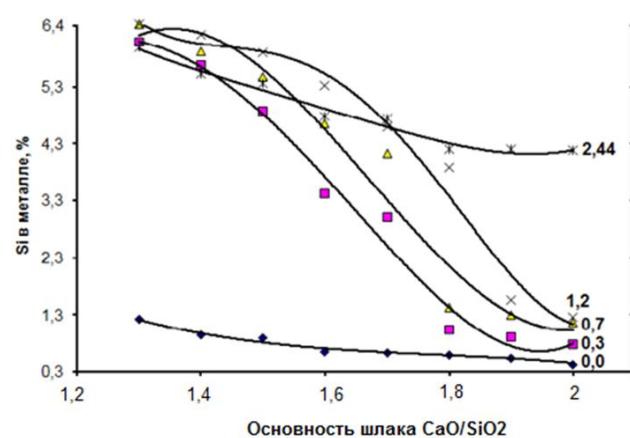


цифры у кривых – количество оксида бора, г/100г руды

**Рисунок 2** Изменение концентрацииmonoоксида марганца в зависимости от основности шлака

При этом текущее снижение содержания кремния в металле сохраняется: чем выше основность, тем ниже концентрация кремния в сплаве (рисунок 3). Это объясняется тем, что CaO связывает кремнезем путем разрушения силикатов марганца и образуя тугоплавкий ларнит ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Оптимальное количество боратовых флюсов при различных основностях разное. Для более высокоосновных это количество выше. По извлечению марганца при базовой технологии оптимальная основность составляет 1,3-1,5. При вводе борсодержащих флюсов в базовую шихту показатели извлечения ухудшаются. С увеличением расхода боратового флюса область оптимальной основности сдвигается в сторону их больших значений. Так, при изменении содержания оксида бора от 0,3 до 1,2% область оптимальной основности изменяется с 1,7 до 1,9. При содержании в шихте 2,44% оксида бора показатели извлечения ухудшаются. При этом имеется тенденция к увеличению степени извлечения марганца при

основностях 2,0 и выше. Использование боратовых флюсов позволяет расширить диапазон основности, снижая вязкость и температуру кристаллизации при незначительном изменении электропроводности шлаков [5, 6]. Таким образом, создаются благоприятные условия для полного восстановления марганца в металл. Оптимальные параметры плавки были достигнуты при основности 1,8-1,9 с содержанием в шихте 0,7 и 1,2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. При этом степень извлечения марганца в сплав по сравнению с базовой плавкой выросла на 9-10%, а содержание кремния в металле не превышало 1,3%.



**Рисунок 3** Зависимость концентрации кремния в металле от основности шлака (цифры у кривых – количество оксида бора, г/100г руды)

Анализ результатов лабораторных исследований показывает, что повышение основности шлаков ферромарганцевого производства благоприятно влияет на восстановление марганца в металл и снижение концентрации кремния в нем. Однако, высокая основность делает шлак тугоплавким и вязким, приводя к большим потерям марганца со шлаком. Использование боратовых флюсов решает этот вопрос, воздействуя на физико-химические свойства конечных шлаков, что позволяет вести процесс при высоких основностях с достижением оптимальных технологических показателей.

Полученные положительные результаты лабораторных опытов послужили основой для апробации разработанной технологии в полупромышленном масштабе с выплавкой высокоуглеродистого ферромарганца флюсовым способом из марганцевой руды месторождения «Богач».

**Таблица 4 Химический состав металла и шлака, %**

№	Mn	Fe	Si	C	B	P	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{CaO}{SiO_2}$	Извл Mn
1	75,46	15,89	1,22	6,59	-	0,12	13,76	29,36	13,19	38,18	3,50	0,00	1,3	70,00
1.1	76,18	12,04	6,09	5,25	0,05	0,23	10,08	29,37	13,15	38,18	0,87	0,39	1,3	66,27
1.2	75,81	12,39	6,40	5,60	0,13	0,18	11,82	29,35	13,00	38,15	0,87	0,91	1,3	64,40
1.3	75,23	12,09	6,40	6,14	0,22	0,18	11,75	29,32	13,15	38,12	0,44	1,56	1,3	63,70
1.4	76,22	11,89	5,99	6,11	0,45	0,17	11,66	29,30	13,11	38,10	0,22	3,17	1,3	52,46
2	76,24	15,39	0,91	5,89	-	0,11	12,43	29,51	13,00	41,32	3,38	0,00	1,4	71,80
2.1	76,82	10,46	5,68	6,09	0,04	0,18	9,46	29,50	13,21	41,33	1,09	0,37	1,4	68,65
2.2	75,93	12,01	5,92	6,11	0,13	0,19	11,07	29,53	12,60	41,35	0,22	0,89	1,4	67,3
2.3	75,41	11,96	6,22	5,95	0,22	0,18	10,72	29,50	12,45	41,30	1,96	1,55	1,4	66,27
2.4	76,66	12,48	5,53	6,21	0,45	0,23	11,47	29,55	13,12	41,37	0,44	3,15	1,4	56,6
3	76,56	14,82	0,90	6,60	-	0,12	10,21	27,37	13,91	42,06	3,96	0,00	1,5	73,20
3.1	79,84	11,22	4,88	6,79	0,05	0,16	8,49	27,37	13,19	42,05	1,52	0,38	1,5	75,73
3.2	75,31	11,59	5,47	6,40	0,12	0,14	10,33	27,35	13,00	41,03	0,44	0,88	1,5	70,40
3.3	77,18	10,73	5,91	5,83	0,21	0,16	10,07	27,38	13,91	41,07	0,65	1,57	1,5	72,70
3.4	76,32	12,48	5,36	6,02	0,44	0,16	10,47	27,29	12,12	40,94	0,22	3,19	1,5	64,60
4	76,53	15,20	0,64	6,64	-	0,12	12,65	26,85	12,09	43,56	3,96	0,00	1,6	68,95
4.1	79,71	10,34	3,42	6,78	0,05	0,15	6,72	26,84	13,21	43,55	0,65	0,40	1,6	77,82
4.2	76,03	11,46	4,65	6,49	0,11	0,16	9,24	26,87	12,60	42,99	0,87	0,87	1,6	74,30
4.3	77,61	10,77	5,32	5,92	0,23	0,20	9,10	26,82	11,96	42,92	0,87	1,49	1,6	76,10
4.4	75,82	12,14	4,79	6,18	0,47	0,21	10,05	26,84	11,88	42,95	1,09	3,14	1,6	66,30
5	76,28	15,58	0,62	6,97	-	0,14	12,88	25,13	13,21	44,13	3,61	0,00	1,7	66,82
5.1	77,18	11,79	3,01	5,94	0,04	0,20	6,26	25,14	12,45	44,14	0,64	0,35	1,7	80,00
5.2	76,60	11,96	4,13	6,24	0,13	0,15	7,71	25,52	13,21	44,15	0,21	0,94	1,7	81,11
5.3	76,26	12,38	4,60	6,18	0,21	0,20	8,30	25,49	12,60	44,11	1,28	1,53	1,7	79,12
5.4	75,77	11,63	4,74	5,95	0,45	0,23	10,00	25,09	12,45	44,16	0,64	3,11	1,7	66,60
6	76,02	15,45	0,59	6,95	-	0,12	12,99	24,83	12,60	45,51	3,73	0,00	1,8	64,93
6.1	80,47	11,99	1,03	6,11	0,06	0,14	5,35	24,83	13,12	45,51	1,28	0,41	1,8	83,15
6.2	80,05	12,34	1,42	6,00	0,13	0,12	5,75	24,80	13,19	44,64	0,43	0,95	1,8	84,62
6.3	76,04	12,09	3,90	6,18	0,23	0,11	7,15	24,75	13,00	44,56	0,64	1,54	1,8	84,34
6.4	76,86	11,99	4,21	5,89	0,44	0,20	9,74	24,71	13,91	44,48	1,06	3,14	1,8	67,79
7	75,86	16,02	0,54	7,16	-	0,12	13,10	23,79	11,96	46,11	3,26	0,00	1,9	63,50
7.1	80,76	11,64	0,91	6,10	0,03	0,10	5,6	23,78	12,09	46,11	0,64	0,39	1,9	80,88
7.2	79,97	11,84	1,30	6,42	0,15	0,11	6,75	23,75	13,21	45,13	0,85	0,94	1,9	81,9
7.3	80,01	11,91	1,56	6,18	0,21	0,12	5,87	23,73	12,60	45,09	1,28	1,51	1,9	85,80
7.4	76,77	12,38	4,20	6,14	0,45	0,14	9,80	23,69	11,96	45,02	1,28	3,21	1,9	69,6
8	75,51	14,01	0,43	7,55	-	0,12	13,77	23,59	11,88	47,20	3,19	0,00	2,0	62,20
8.1	80,86	12,04	0,77	6,01	0,06	0,10	6,72	23,59	11,88	47,19	1,28	0,36	2,0	76,89
8.2	80,10	12,27	1,16	5,98	0,14	0,11	7,84	23,55	12,45	47,13	1,28	0,85	2,0	78,80
8.3	80,35	11,80	1,26	6,15	0,21	0,11	7,00	23,52	12,48	47,05	1,49	1,59	2,0	82,30
8.4	76,99	11,52	4,19	6,66	0,43	0,14	9,40	23,51	11,98	47,03	0,85	3,14	2,0	74,80

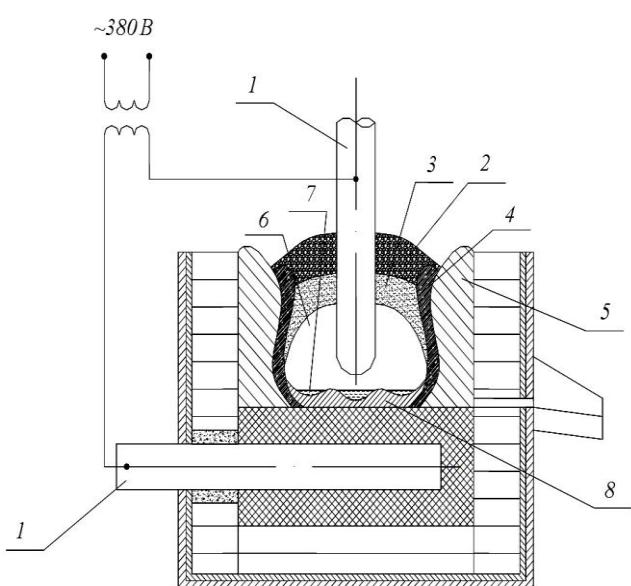
Эксперименты проводили в низкошахтной руднотермической электропечи мощностью 0,2МВА. Температура дугового разряда 2500-4500°C обеспечивается графитовым электродом диаметром 200мм. Электропечь снабжена четырьмя ступенями регулирования вторичного напряжения - от 18,5 до 49,5В. Для обеспечения

чистоты восстановленного металла печи была изготовлена из тщательно уплотненного мелкоразмолотого высокочистого графита. Схематическое строение ванны печи приведено на рисунке 4.

Поверхность пода наклонена под углом 5-70° в направлении леточного отверстия, что

обеспечивает более легкий выход расплава из зоны восстановления. Для открытия и прожига летки была сконструирована и смонтирована система прожига с графитовым электродом 230мм. Футеровка печи выполнена из магнезитового кирпича. Для закрытия леточного отверстия использовали смесь огнеупорной глины и дробленной электродной массы.

Для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца на основных шлаках с использованием боратовых флюсов шихту составляли из марганцевой руды месторождения «Богач», кокса и извести. Борсодержащим материалом служила боратовая руда Индерского месторождения.



1 – электроды; 2 – исходная шихта; 3 – зона размягченной шихты; 4 – переходная зона; 5 – пристенный гарнисаж; 6 – реакционная зона; 7 – расплав; 8 – металлокарбидная настыль.

**Рисунок 4** Строение ванны руднотермической печи с трансформатором мощностью 0,2МВА

По технологической характеристике к марганцевым рудам предъявляют требования минимального содержания мелочи и пыли. В связи с этим из опытной партии марганцевой руды в количестве 3т отсевали фракцию -8мм, а куски более 50мм додрабливали в щековой дробилке до фракции 8-50мм и из них были отобраны пробы для химического анализа путем применения трехразового квартирования и перемешивания. Также были отобраны пробы кокса, боратовой руды и извести этим же методом. Химический состав шихтовых материалов представлен в таблице 5.

**Таблица 5** Химический состав шихтовых материалов, %

Матер иал	Mп общ	Fe <sub>о</sub> общ	Ca O	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M gO	A <sup>c</sup>	V	W	C <sub>TB</sub>	S
Mn конце нтрат	45, 05	5,8 8	1,5 1	6, 28	2,7	0, 31	-	-	-	-	0,0 35
Кокс	-	11, 83	5,8 8	48 ,5	14, 57	4, 34	20 ,4	3,8 3	1, 07	75, 73	0,0 6
										B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Бор. руда	-	-	26, 9	31 ,9	7,3	12 ,3	-	-	-	8,9	-
Извес ть	-	-	76, 32	0, 3	0,4	0, 6	-	21, 61	0, 5	-	0,0 2

Разогрев электропечи производили в течение 8 часов с использованием коксовой подушки в качестве проводника электрического тока. По завершении периода разогрева электропечь полностью очистили от остатков коксовой подушки. Электрический режим периода разогрева: вторичное напряжение 24,6В, сила тока 100А. Процесс вели при напряжении 18В и силе тока 3500-4500А непрерывным способом, с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника, с периодическим выпуском металла через каждые 2 часа в чугунные изложницы.

Подача шихтовых материалов и обработка поверхности колошника производились стальными совками и деревянными шестами.

Открытие летки производили графитовым электропрожигом. Металл и шлак каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробу на химический анализ согласно установленным правилам отборки проб. Практически за всю кампанию выплавки углеродистого ферромарганца процесс протекал ровно. Колошник в течение всего периода испытаний работал хорошо, шлакования и «свищей» не наблюдалось. Газы выделялись равномерно по всей поверхности колошника. Конус шихты вокруг электрода составлял 0,3-0,45м под углом 35-40°. Шихта опускалась равномерно самообвалом, спекания колошника не наблюдалось. Колебания токовой нагрузки отмечались через 1-1,5 часа после выпуска, когда в печи накапливался металл. Посадка электродов была глубокой, летка открывалась легко. Металл и шлак выходили активно. При необходимости, прутьями производили шуровку леточного отверстия. При окончании слива расплава из леточного отверстия бурно выделялись газы, что свидетельствовало о полном выходе металла из реакционной зоны. При наличии этих технологических признаков

леточное отверстие закрывали глиной, после чего в печь загружали свежую шихту с образованием конуса вокруг электрода.

После выпуска металла, обработки колошника и загрузки новой порции шихты, токовая нагрузка выравнивалась. Шихта равномерно прогревалась отходящими реакционными газами, что создавало благоприятные условия для развития восстановительных процессов.

С использованием теоретических положений [16-20], вытекающих из формализованной модели оксидных расплавов и экспериментальных данных по вязкости и электропроводности шлаков производства марганцевых ферросплавов рассчитаны восемь вариантов шихт выплавки ферромарганца. Для увеличения степени извлечения ведущих компонентов в сплав принято решение увеличить основность шлака, а для улучшения физических свойств использовать борсодержащие флюсы. Основность конечного шлака варьировали в пределах от 1,3 (базовая) до 2,0. Для проведения опытных плавок были рассчитаны шихты на получение шлаков с основностью 1,3, 1,7, 1,8 и 2,0. Расход боратового флюса в соответствии с заданным содержанием оксида бора в шихте 0,3; 0,5; 0,7 составлял 3,75, 7,5, 15% от расхода марганцевой руды. При расчете шихты принято следующее распределение бора между продуктами плавки (таблица 6): 15% в сплав, 75% в шлак, 10% потеря с газами.

**Таблица 6** Составы шихты по вариантам

Материалы, кг	I-в	II-в	III-в	IV-в	V-в	VI-в	VII-в	VIII-в
Mn руда	10	10	10	10	10	10	10	10
Кокс	2,5	2,5	2,5	2,6	2,5	2,5	2,6	2,7
Известь	0,8	1,7	2,1	2,5	1,9	2,3	2,8	2,5
B руда	0	1,7	2,8	3,9	1,7	2,8	3,9	2,8

Плавки характеризовались нормальной работой печи, устойчивой нагрузкой. Шлакование колошника, а также свищи во время плавок не наблюдались. Газовыделение и сход шихты на колошнике были равномерными. Высота колошника во всех вариантах опытов оставалась одинаковой, что свидетельствовало о течении процесса без накопления шихты и расплава. Всего по всем вариантам было выплавлено 301,8кг металла и 400,2кг шлака. Основные технико-экономические показатели

приведены по всем вариантам в таблице 7. Как показывает анализ основных показателей выплавки углеродистого ферромарганца, в целом процесс характеризуется стабильным составом металла и шлака. Полученный металл во всех вариантах опытов по химическому составу отвечает требованиям ГОСТа и соответствовал углеродистому ферромарганцу марки ФМн78.

Как видно из таблицы 7, во всех вариантах исследований наблюдается рост извлечения марганца в сплав при увеличении основности конечного шлака.

При ведении плавки по стандартной технологии извлечение марганца в сплав достигает 82% при кратности шлака – 0,95. Расход шихтовых материалов составляет 2,130т марганцевой руды, 0,480т кокса, 0,230т извести на 1т металла, а удельный расход электроэнергии – 4889 кВт·час. В опытных плавках повышение основности и ввод боратовых флюсов способствовали увеличению степени извлечения марганца. Положительное влияние оксида бора на показатели извлечения марганца в сплав согласуется с данными по влиянию его на физические свойства шлаков. Присутствие  $B_2O_3$  снижает температуру кристаллизации и вязкость высокососновных шлаков. В снижении вязкости расплавов играет роль увеличение перегрева из-за низких температур кристаллизации борсодержащих шлаков и вероятность дезинтеграции непрерывных кремнекислородных комплексов на более простые фрагменты в результате перехода бора из четверной в тройную координации и нарушения сплошности сетки. При этом более заметный эффект снижения вязкости отмечается на высокососновных шлаках и низких температурах. Однако, при повышении основности и содержания в шихте оксида бора имеет место рост кратности шлака и как следствие, увеличение расхода электроэнергии. При проведении плавок этот фактор усиливается из-за использования в качестве борсодержащего флюса боратовой руды с высоким содержанием оксида кремния, на оглюсование которого требуется дополнительное количество извести. Оптимальным режимом ведения процесса является V-й вариант опытов. В этом случае достигается максимальное извлечение марганца (87%) и низкий расход шихтовых материалов: марганцевой руды - 2,00т; кокса - 0,400т; извести 0,280 т и боратовой руды - 0,250т на 1 т.

**Таблица 7** Технико-экономические показатели выплавки углеродистого ферромарганца флюсовым способом

№ п/п	Наименование показателей	Углеродистый ферромарганец							
		I в.	II в.	III в.	IV в.	V в.	VI в.	VII в.	VIII в.
1	Продолжительность работы, час.	8	8	8	8	8	8	8	8
2	Получено сплава/шлака, кг	37,6/35,7	38,1/41,9	37,8/50,6	37,8/59,4	39/44,4	37,6/51,5	37,1/59,3	36,8/57,4
3	Мощность трансформатора, МВА	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
4	Напряжение, В	18	18	18	18	18	18	18	18
5	Расход материалов, кг								
	Марг. руды	80	80	80	80	80	80	80	80
	Извести	8,65	15,5	17,87	20,27	16,75	19,46	22,17	22,64
	Кокса	18,3	18,5	18,65	18,80	18,5	18,66	18,82	18,65
6	Бор. руда	-	6,0	12,0	21,0	6,0	12,0	21,0	12,0
7	Средний состав металла, %								
	Mn	78,48	78,85	79,55	79,85	80,50	80,16	79,51	79,66
	Si	2,34	0,21	0,52	0,74	0,25	0,57	0,70	0,83
	C	6,43	6,68	6,47	6,67	6,57	6,50	6,13	6,22
	B	-	0,02	0,04	0,065	0,021	0,041	0,059	0,049
	Средний состав шлака, %								
	MnO	17,63	11,14	12,92	14,69	7,98	9,77	11,79	10,68
	CaO	39,46	47,80	45,81	42,43	50,26	48,63	47,42	50,25
	SiO <sub>2</sub>	30,35	28,12	26,95	24,96	27,92	27,03	26,34	25,12
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,96	7,25	6,33	7,83	6,87	6,43	5,70	5,72
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,4	0,8	1,4	0,45	0,83	1,5	0,88
	9	Основность шлака	1,3	1,7	1,7	1,7	1,8	1,8	2,0
10	Кратность шлака	0,95	1,11	1,34	1,56	1,14	1,37	1,6	1,56
11	Извлечение марганца, %	82	84,5	83,5	82,7	87	83	82	81
12	Расход электроэнергии, кВт·час/т	4889	4986	5286	5333	4995	5315	5360	5450

углеродистого ферромарганца при основности конечного шлака равной 1,8 и бора в металле 0,02%. Кратность шлака составляет 1,14. Расход электроэнергии – 4995 кВт·час. Извлечение бора в сплав составило 10-12%, что близко к расчетному. Кремний во всех опытных плавках не превышает допустимого предела (2%).

### Выводы

Таким образом, в результате изучения выплавки углеродистого ферромарганца в крупно-лабораторных условиях установлена возможность передела марганцевых руд на высокоосновных шлаках при соответствующем регулировании транспортных свойств шлака на

стандартный металл с высокими технико-экономическими показателями. При этом наилучшие показатели достигаются при отношении CaO/SiO<sub>2</sub> в шлаке, равном 1,8 и с содержанием оксида бора в шлаке 0,8%. Установлено, что при этих условиях полученные борсодержащие высокоосновные шлаки углеродистого ферромарганца не подвержены рассыпанию.

### Конфликт интересов

От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

## High-carbon ferromanganese smelting on high-base slags

<sup>1</sup>\*Sariev O. R., <sup>2</sup>Dossekenov M. S., <sup>2</sup>Kelamanov B. S., <sup>1</sup>Abdirashit A. M.

<sup>1</sup>K.Zhubanov Aktobe regional university, Aktobe, Kazakhstan

<sup>2</sup>Research and engineering center ERG" ltd, Aktobe, Kazakhstan

\* Corresponding author email: rafhatsson@mail.ru

### ABSTRACT

The article presents the results of laboratory trials for the smelting of high-carbon ferromanganese on highly-basic slags. Laboratory trials have confirmed that an increase in the basicity of ferromanganese production slags has a positive effect on the reduction of manganese to the metal and a decrease in the concentration of silicon in it. However, the high basicity makes the slag high-melting and tough, leading to large losses of manganese with the slag. The use of borate fluxes solves this problem by affecting the physical and chemical properties of the final slags, which allows the process to be carried out at high basicities with the achievement of optimal technological indicators. The obtained positive results of laboratory experiments served as the basis for approbation the developed technology on a semi-industrial scale with the smelting of high-carbon ferromanganese by the flux method from the manganese ore of the «Bogach» Deposit. As a result of studying the smelting of carbonaceous ferromanganese in large-scale laboratory conditions, the possibility of converting manganese ores on highly-basic slags with appropriate regulation of the transport properties of slag to a standard metal with high technical and economic indicators was established. The best results are achieved when the CaO/SiO<sub>2</sub> ratio in the slag is 1.8 and the boron oxide content in the slag is 0.8%. It is established that under these conditions, the obtained boron-containing highly-basic slags of carbonaceous ferromanganese are not subject to slaking.

**Keywords:** ferromanganese, borate fluxes, basicity, slag, degree of extraction.

### Information about authors:

**Sariyev Otegen Rafhatovich**  
Candidate of Technical Sciences, docent of the Department of metallurgy, mining and oil and gas technical faculty of K.Zhubanov Aktobe regional university Aktobe, Kazakhstan. Email: rafhatsson@mail.ru

**Dossekenov Murat Sagitzhanovich**  
Engineer of LLP «Scientific and research engineering centre of ERG», Aktobe, Kazakhstan. Email: dossekenov.ms@mail.ru

**Kelamanov Bauyrzhan Satybaldyuly**  
Candidate of Technical Sciences, docent of the Department of metallurgy, mining and oil and gas technical faculty of K.Zhubanov Aktobe regional university Aktobe, Kazakhstan. Email: Kelamanov-b@mail.ru

**Abdirashit Asylbek Miramkhanuly**  
Master of technical Sciences, Lecturer at the Department of Metallurgy, Mining and Oil and Gas, Aktobe, Kazakhstan. Email: asik\_942017@mail.ru

## Жоғары негізді қождарда жоғары көміртекті ферромарганецті балқыту

<sup>1</sup>\*Сариев О. Р., <sup>2</sup>Досекенов М. С., <sup>1</sup>Келаманов Б. С., <sup>1</sup>Әбдірашит А. М.

<sup>1</sup>К.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университет, Ақтөбе, Қазақстан

<sup>2</sup>«ERG Ғылыми-зерттеу-инжинириング орталығы» ЖШС, Ақтөбе, Қазақстан

\* Автордың электрондық почтасы: rafhatsson@mail.ru

### ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл мақалада жоғары негізді қождарда жоғары көміртекті ферромарганецті балқыту бойынша зертханалық және ірі зертханалық сынақтардың нәтижелері көлтірілген. Зертханалық сынақтар кезінде ферромарганец өндірісі қождарының негізділігінің артуы марганецтің металға дейін тотықсыздандынуына және ондағы кремний концентрациясының төмендеуіне оң әсер ететіндігі анықталды. Алайда, жоғары негізділік қожды қынан балқытын және тұтықыр етеді, бұл марганецтің қожбен бірге жогалуына әкеледі. Бор флюстерлерін қолданғанда, олар қождардың физико-химиялық қасиеттеріне әсер етіп бұл мәселені шешеді. Яғни үрдісті жоғары негізділікте жүргізіл оңтайлы технологиялық көрсеткіштерге қол жеткізуге мүмкіндік береді. Зертханалық тәжірибелерден алынған оң нәтижелер «Богач» кен орнының марганец кендерінен жоғары көміртекті ферромарганецті қождамалық адіспен балқыту арқылы жартылай өнеркәсіптік ауқымда әзірленген технологияны сынақтан өткізуге негіз болды. Ирі зертханалық жағдайда көміртекті ферромарганецті балқытууды зерттеу нәтижесінде марганец кендерін жоғары техникалық-

Мақала келді: 22 қыркүйек 2020  
Сараптамалық шолу: 24 қазан 2020  
Қабылданды: 25 қараша 2020

экономикалық көрсеткіштері бар стандартты металға арналған қождың тасымалдау қасиеттерін тиісті реттей отырып, жоғары негізді қождарда қайта бөлу мүмкіндігі анықталды. Бұл ретте ең жақсы көрсеткіштерге қождағы  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  қатынасы 1,8-ге тең және қож құрамындағы бор оксиді 0,8% болған кезде қол жеткізіледі. Бұл жағдайда құрамында бор бар көміртегі ферромарганецінің жоғары негізді қождарының шашырауға ұшырамайтыны анықталды.

**Түйін сөздер:** Ферромарганец, боратты қождама, негізділік, қож, бөліну дәрежесі.

**Авторлар туралы ақпарат:**

**Сарiev Отеген Рафхатович**

техника ғылымдарының кандидаты, Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің техникалық факультеті металлургия, тау-кен және мұнай-газ ісі кафедрасының доценті, Ақтөбе, Қазақстан. Email: rafhatsson@mail.ru

**Досекенов Мурат Сагитжанович**

«ЕРГ ғылыми-зерттеу инженернегізгі орталығы» ЖШС инженер-технологи, Ақтөбе, Қазақстан. Email: dossekenov.ms@mail.ru

**Келаманов Бауыржан Сатыбалдыұлы**

техника ғылымдарының кандидаты, Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің техникалық факультеті металлургия, тау-кен және мұнай-газ ісі кафедрасының доценті, Ақтөбе, Қазақстан. Email: kelamanov-b@mail.ru

**Әбдірашит Асылбек Мирамханұлы**

техника ғылымдарының магистрі, Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің техникалық факультеті металлургия, тау-кен және мұнай-газ ісі кафедрасының оқытушысы, Ақтөбе, Қазақстан. Email: asik\_942017@mail.ru

**Ссылка на данную статью:** Сарiev О. Р., Досекенов М. С., Келаманов Б. С., Абдирашит А. М. Выплавка высокоуглеродистого ферромарганца на высокоосновных шлаках // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineralidik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. -2020. №4( 315), стр. 63-73. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.38>

**Cite this article as:** Sariev O. R., Dossekenov M. S., Kelamanov B. S., Abdirashit A. M. Vyplavka vysokouglерodistogo ferromargantsa na vysokoosnovnykh shlakakh [High-carbon ferromanganese smelting on high-base slags]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineralidik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 63-73. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.38>

## Литература

- [1] Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Металлургия, 1988. - С. 206-207.
- [2] Марганец. Гасик М.И. - М.: Металлургия, 1992. - 608 с.
- [3] Абдулабеков Е.Э. Разработка технологии окомкования мелочи хромитовой руды с применением керамзитовой глины: дисс. канд. техн. наук: - Караганда: ХМИ, 2006. - 129 с.
- [4] Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. - 1967. - Т.12, №3. - С.602-604.
- [5] Пилоян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1966. - Т.2, № 7. - С.1298-1301.
- [6] Kissinger H.E. // Analyt. Chem. - 1957. - Vol.29, №11. - P.1702.
- [7] Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Байсанов С.О. и др. Физико-химические свойства марганцевых шлаков. - Алма-Ата, 1984. - 232 с.
- [8] Бобкова О.С. Силикотермическое восстановление металлов. - М., 1981. - 130 с.
- [9] Aimy Tadasiko. The mineralogical investigation of manganese slags // Ferroaroy, Vol. 26, № 1-2, 1981, P. 1-10.
- [10] Марганец. Минерально-сыревая база СНГ. Добыча и обогащение руд // Под ред. акад. К.Н. Трубецкого. - М.: Изд-во Акад. горных наук, 1999. - 271 с.
- [11] Состояние и перспективы мирового и внутреннего рынков цветных, редких и благородных металлов.: Информ.-анал. обзор. Вып. 16. Марганец и его ферросплавы. М.: ИАЦ ООО «ИнфорМетГео», 2002. – 213 с.
- [12] Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.П., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч.1. Высокоуглеродистый ферромарганец. - Екатеринбург: УроРАН, 2007. - 414с.
- [13] Святов Б.А. Толымбеков М.Ж. Байсанов С.О. Становление и развитие марганцевой отрасли Казахстана. – Алматы: «Искандер», 2002. - 416 с.
- [14] Тигунов Л.П., Смирнов Л.А., Менаджиева Р.А. Марганец: геология, производство, использование. - Екатеринбург: АМБ, 2006. - 184 с.
- [15] Потконену Н.И. Марганец России: Состояние, перспективы освоения и развития минерально-сыревой базы // Минеральное сырье. Сер. геол. эконом. М.: ВИМС, 2006, №10. – 287 с.
- [16] Kenzhaliev, B. K., Kyvatkovskii, S. A., Kozhakhmetov, S. M., Sokolovskaya, L. V., Kenzhaliev, E. B., & Semenova, A. S. (2019). Determination of Optimum Production Parameters for Depletion of Balkhash Copper-Smelting Plant Dump Slags. Metallurgist, 63(7-8), 759–765. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00886-9>

- [17] Manganese. Ore and Alloy Market Overview. IMnI, 2005.
- [18] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., ... Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [19] Francaviglia D. Global Mn Industry Overview. IMnI Conference, June 11 – 13 . Cape Town, 2006.
- [20] New Developments in the Manganese Industry. IMnI Conference, June 11 – 13 . Cape Town, 2006.

## Reference

- [1] Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology of Ferroalloy production]. - M.: metallurgy, 1988. - Pp. 206-207. (In Russian).
- [2] Marganets [Manganese]. Gasik M. I.-M.: metallurgy, 1992. - 608 p. (In Russian).
- [3] Abdulabekov E. E. Razrabotka tekhnologii okomkovaniya melochi khromitovoy rudy s primeneniem keramzitovoy gliny [Development of technology for pelletizing chromite ore fines using expanded clay].: Diss. kand. tehn. Sciences: - Karaganda: khmi, 2006. - 129 p. (In Russian).
- [4] Piloyan G. O., Novikova O. S. Termograficheskiy i termogravimetriceskiy metody opredeleniya energii aktivatsii protsessov dissotsiatsii [Thermographic and thermogravimetric methods for determining the activation energy of dissociation processes]. Journal of inorganic chemistry. - 1967. - Vol. 12, No. 3. - P. 602-604. (In Russian).
- [5] Piloyan G. O., Novikova O. S. O kinetike degidratatsii sinteticheskikh tseolitov [On the kinetics of dehydration of synthetic zeolites]. // News of Academy of Sciences of the USSR. Inorganic material. - 1966. - Vol. 2, No. 7. - P. 1298-1301. (In Russian).
- [6] Kissinger Kh. E. / / analit. Chem. - 1957. - Issue 29, No. 11. - P. 1702. (In English).
- [7] Gabdullin T. G., Takenov T. D., Baysanov S. O. and others. Fiziko-khimicheskiye svoystva margantsevykh shlakov [Physical and chemical properties of manganese slags]. - Alma-ATA, 1984. - 232 p. (In Russian).
- [8] Bobkova O. S. Silikotermicheskoye vosstanovleniye metallov [Silicothermic recovery of metals]. - M., 1981. - 130 p. (In Russian).
- [9] The Name Aimy Tadasiko. Mineralogical study of manganese slags // Ferroaroy, vol. 26, no. 1-2, 1981, pp. 1-10. (In English).
- [10] Marganets. Mineral'no-syr'evaya baza SNG. Dobycha i obogashcheniye rud [Manganese. Mineral resource base of the CIS. Mining and processing of ores]. // Ed. Acad. K. N. Trubetskoy. - M.: Izd-vo Akad. mining Sciences, 1999. - 271 p. (In Russian).
- [11] Sostoyaniye i perspektivy mirovogo i vnutrennego rynkov tsvetnykh, redkikh i blagorodnykh metallov [State and prospects of the world and domestic markets of non-ferrous, rare and precious metals].: inform.- anal. review. Issue 16. Manganese and its ferroalloys. M.: IAC LLC "Informatgeo", 2002. - 213 p. (In Russian).
- [12] Zhuchkov V. I., Smirnov L. A., Zaiko V. P., Voronov Yu. I. Tekhnologiya margantsevykh ferrosplavov. CH.1. Vysokouglерodistyy ferromarganets [Technology of manganese ferroalloys. Part 1. high-Carbon ferromanganese]. - Yekaterinburg: Uro RAS, 2007. - 414s. (In Russian).
- [13] Svyatov B. A. Tolymbekov M. Zh. Baisanov S. O. Stanovleniye i razvitiye margantsevoy otrassli Kazakhstana [Formation and development of the manganese industry in Kazakhstan]. – Almaty: Iskander, 2002, 416 p. (In Russian).
- [14] Tigunov L. P., Smirnov L. A., Menadjieva R. A. Marganets: geologiya, proizvodstvo, ispol'zovaniye [Manganese: Geology, production, use]. - Yekaterinburg: AMB, 2006. - 184 p. (In Russian).
- [15] Potkonenu N. I. Marganets Rossii: Sostoyaniye, perspektivy osvoyeniya i razvitiya mineral'no-syr'evoy bazy [Manganese Of Russia: State, prospects of development and development of mineral raw materials base]. // Mineral raw materials. Ser. GEOL. economy. m.: VIMS, 2006, no. 10. - 287 p. (In Russian).
- [16] Kenzhaliyev, B. K., Kvyatkovich, S. A., Kozhakhetov, S. M., Sokolovskaya, L. V., Kenzhaliyev, É. B., & Semenova, A. S. (2019). Determination of Optimum Production Parameters for Depletion of Balkhash Copper-Smelting Plant Dump Slags. *Metallurgist*, 63(7-8), 759–765. (In English). <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00886-9>
- [17] Manganese. Overview of the ore and alloys market. From IMnI 2005. (In English).
- [18] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., ... Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. (In English). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [19] Francavilla D. Global Review of the MN Industry. IMnI Conference, June 11-13 . Cape Town, 2006. (In English).
- [20] New developments in the manganese industry. IMnI Conference, June 11-13 . Cape Town, 2006. (In English).



УДК 662.664

DOI: 10.31643/2020/6445.39



МРНТИ 53.01.05

## Изучение влияния технологических параметров процесса коксования на качество каменноугольной смолы, получаемой в коксовых печах АО «АрселорМиттал Темиртау»

А.Б. Ахметов, И. Н. Рахимбекова, С.Н. Шаркаев, А.Э. Ильясов

*Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан*

\* Электронная почта автора: a.akhmetov-steel@mail.ru

**АННОТАЦИЯ**

В статье приводятся результаты исследований, проведенных с целью установления причины увеличения плотности каменноугольной смолы, свыше нормативной 1,22 г/см<sup>3</sup>, на коксохимическом производстве АО «АрселорМиттал Темиртау». Исследовались пробы концентратов углей с девяти пластов восьми шахт Карагандинского угольного бассейна и концентрат угля марки ГЖ, поставленный в коксохимпроизводство АО «АрселорМиттал Темиртау» из ЦОФ «Кузнецкая» (Россия). В ходе работ выявлена зависимость состава газов от температуры, действующей на выделившийся при коксование газ. Экспериментально установлено, что с повышением температуры выделяющегося коксового газа выше 750°C до 1000°C происходит испарение легких фракций из смолы и их удаление в газоотводящий тракт, что сопровождается утяжелением, увеличением плотности, улавливаемой для переработки в пек каменноугольной смолы. Тем самым результаты исследований смолы, выделенной в разных температурных интервалах указывают, что показатели выхода смолы и ее плотности при испытаниях концентратов подчиняются определенной закономерности – с увеличением температуры коксования и при перегреве выделяющегося газа увеличивается плотность смолы и снижается ее выход. Исследованиями в цехе установлено, что технологической причиной утяжеления смолы коксового газа является низкий уровень засыпи угольной шихты, что дает возможность коксовому газу задерживаться в подсводовом пространстве и перегреваться до 1000°C, усиливая улет легких фракций смолы с газом.

**Ключевые слова:** Уголь, каменноугольная смола, кокс, метан, плотность смолы.

Статья поступила: 28 октября 2020  
Рецензирование: 13 ноября 2020  
Принята в печать: 07 декабря 2020

**Ахметов Абулхасим Балхиевич**

**Информация об авторах:**

Кандидат технических наук, заведующий лаборатории. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, лаборатория «Металлургия стали и материаловедение», Караганда, Казахстан.  
ORCID ID: 0000-0003-2534-9973. Email: a.akhmetov-steel@mail.ru.

**Рахимбекова Индира Нурлановна**

Бакалавр, инженер. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, лаборатория «Металлургия стали и материаловедение», Караганда, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-5390-9520. Email: indira\_98r@mail.ru.

**Шаркаев Сергей Николаевич**

Магистр, научный сотрудник. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, лаборатория «Металлургия стали и материаловедение», Караганда, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-8282-991X. Email: sharkaev\_sergey@mail.ru.

**Ильясов Асет Элболсынович**

Магистр, научный сотрудник. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, лаборатория «Металлургия стали и материаловедение», Караганда, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-0125-1210. Email: aset-ilyasov@mail.ru.

### Введение

В последнее время на коксохимическом производстве АО «АрселорМиттал Темиртау» существенно изменилось качество каменноугольной смолы в сторону увеличения ее плотности, выше 1,22 г/см<sup>3</sup>. Предполагалось, что это вызвано вовлечением в коксование малоизученных углей из новых пластов Карагандинского угольного бассейна, из которых возможно выделяются коксовый газ и каменноугольная смола с

иными составами и свойствами, не удовлетворяющими требованиям получения качественных пеков.

Целью работы ставилось установление истинной причины увеличения плотности каменноугольной смолы и изучение влияния на ее плотность условий коксования в печах АО «АМТ». В частности влияния температуры коксового газа, из которого улавливается каменноугольная смола, при его удалении из печи. Для чего исследовались пробы концентратов углей с

девяти пластов восьми шахт Карагандинского угольного бассейна и концентрат угля марки ГЖ, поставленный в коксохимпроизводство АО «АрселорМиттал Темиртау» из ЦОФ «Кузнецкая» (Россия).

В ходе исследований установлены зависимости состава газов и плотности смолы коксования концентратов углей от температуры коксового газа, а также их связь как причина утяжеления смолы свыше нормативной плотности.

### Экспериментальная часть

Исследования коксовых газов полученных из концентратов углей угольного департамента АО «АрселорМиттал Темиртау» проводились в лабораторном реакторе при трех тепловых режимах – с температурами газа 550 °C, 750 °C и при 1000 °C. При этом задачей исследования ставилось выявление зависимости состава газов и плотности смолы от температуры газа.

Известно, что основной объем газа при коксовании выделяется в интервале температур нагрева угольной шихты 380-600 °C [1,5,7]. Такой газ называется первичным или газом полукоксования. При дальнейшем нагреве угля, с превращением его в полукохс и далее – в кохс, интенсивность выделения газа снижается. В реальных условиях, в камере коксовой печи, процесс превращения угольной шихты в кохс идет постепенно – перемещающимся фронтом от стенок камеры к середине пирога. Таким образом, и первичный газ выделяется большую часть времени нахождения шихты в печи, прекращая выделяться только при полном ее спекании, со встречей фронтов спекания в середине пирога. [2,3,4] Кохсовый же газ, получаемый и используемый в промышленных условиях это, по сути, первичный газ, подвергшийся дополнительному нагреву до 750 °C при его прохождении через пространство между шихтой и раскаленным сводом, а также стенками печи по периметру шихты.

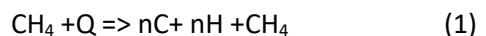
Первая серия исследований велась в лабораторном коксовом реакторе при температуре шихты в пределах 700 °C и температуре отходящего газа в пределах 550 °C. То есть при температурах полукоксования, заведомо ниже, чем в реальных условиях в промышленной печи, в которой температура большей части шихты достигает 900-1000 °C, а температура газа в подсводовом пространстве достигает 750 °C. Вторая серия испытаний проводилась при температуре угольной шихты в реакторе 1000 °C. Температура выделяющегося газа при этом составила 750 °C.

В третьей серии температуру коксования выдерживали в пределах также 1000 °C, температуру выделившегося газа поднимали посредством нагрева отводящей трубы до 1000 °C, т.е. с перегревом на 250 °C свыше температуры 750 °C, обычной для газа, эвакуируемого из подсводового пространства реальной коксовой печи.

### Обсуждение результатов

Исследование состава полученных газов производилось на хроматографе «Кристаллюкс-4000М». Установлено, что выход первичного газа и его состав прямо связан с вещественным составом органической массы исходных углей, определяется генезисом и условиями их метаморфизма, которые у исследуемых углей оказались сопоставимыми. Соответственно и состав газов выделяемых при коксовании примерно одинаковый. Как видно из результатов полукоксования, таблица 1, в составе низкотемпературных первичных газов преобладает метан, в пределах от 48,3 до 56,97 %, кроме состава газов в угле пласта К<sub>10</sub> ш. «им. Кузембаева», «Саранской» К<sub>7</sub> и «им.Ленина» Д<sub>6</sub>. В них доля метана и водорода находятся примерно в равных количествах 48,3-47,97 % и 50,89-47,15 % соответственно. Концентрации обнаруженных хроматографом второстепенных, попутных газов – CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> невысоки и находятся в допустимых пределах, характерных для коксования.

Преобладание метана в первичном, низкотемпературном газе можно объяснить неполной диссоциацией метана на водород и углерод при исследуемой температуре (550 °C) и определенными равновесными условиями, соответствующими условиям протекания процесса термического разложения первичного газа в печи. Упрощенную реакцию диссоциации метана под воздействием температуры можно представить в следующем виде:



При этом выделяющийся свободный углерод (C) в условиях реальной коксовой печи частично превращается в твердый «технический углерод», структурно схожий с графитом, вызывая явление, называемое «заграфичиванием» стенок печи [6,8,9]. С увеличением температуры газа количество метана сокращается и увеличивается доля продукта его диссоциации – водорода.

**Таблица 1 – Состав полукоксового газа при температуре газа 550 °C**

№ п/п	Наименование шахт Индекс пласта.	Компоненты, входящие в состав газа, %							
		Метан CH <sub>4</sub>	Водо- род, H <sub>2</sub>	Монооксид углерода, CO	Этан, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Пропан, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Кисло- род, O <sub>2</sub>	Двуокись углерода, CO <sub>2</sub>	Азот, N <sub>2</sub>
1	«Абайская» пласт K <sub>18</sub>	56,79	28,67	1,73	1,60	1,44	0,61	3,79	5,31
2	«Тентекс-кая» пласт D <sub>6</sub>	56,58	47,43	2,90	0,40	-	0,15	1,12	0,94
3	«им. Кузембаева» пласт K <sub>10</sub>	48,51	53,73	4,43	-	-	-	-	1,73
4	«им. Костенко» пласт K <sub>3</sub>	56,92	36,42	2,51	1,37	1,12	-	-	1,43
5	«Казахстанская» пласт D <sub>6</sub>	54,97	34,02	1,42	1,55	1,44	-	3,08	1,84
6	«Казахстанская» пласт D <sub>11</sub>	56,72	38,86	-	1,13	-	-	-	-
7	«Шахтинская» пласт D <sub>1-2</sub>	56,44	43,26	2,06	0,83	-	1,01	-	5,95
8	«Саранская» пласт K <sub>7</sub>	48,30	47,97	-	1,45	1,32	-	1,10	-
9	«им. Ленина» пласт D <sub>6</sub>	50,89	47,15	-	1,27	-	-	-	0,94
10	ЦОФ «Кузнецкая» (РФ)	53,72	30,43	4,16	1,40	-	-	3,05	1,32

Во второй серии в составе газов наблюдается картина, противоположная результатам испытаний низкотемпературного газа – происходит преобладание доли водорода над долей метана, в среднем на 21,5 %. Снижение доли метана объясняется интенсификацией реакции его разложения, вызванной, как ростом температуры газа, так и его некоторым перегревом при контакте, по мере его выделения по периметру спекающейся шихты с горячими стенками

коксового реактора, таблица 2.

В целом такое соотношение основных выделившихся газов в исследуемом районе температур (750 °C) и шихты (1000 °C) показывает на соответствие органического состава исследуемых угольных концентратов требованиям коксования.

В этом случае среднее содержание водорода больше чем содержание метана на 38,5 %.

**Таблица 2 – Состав коксового газа при температуре газа 750 °C и 1000 °C**

№ п/п	Наименование шахт Индекс пласта.	Температура газа 750 °C		Температура газа 1000 °C	
		Метан, CH <sub>4</sub> , %	Водо- род, H <sub>2</sub> , %	Метан, CH <sub>4</sub> , %	Водород, H <sub>2</sub> , %
1	«Абайская» K <sub>18</sub>	33,54	48,21	27,89	60,55
2	«Тентекская» D <sub>6</sub>	33,87	57,45	28,33	70,39
3	«им. Кузембаева» K <sub>10</sub>	30,92	60,32	25,62	70,72
4	«им. Костенко» K <sub>3</sub>	33,96	50,31	28,87	61,12
5	«Казахстанская» D <sub>6</sub>	32,44	50,45	27,82	61,51
6	«Казахстанская» D <sub>11</sub>	32,97	52,45	27,54	64,36
7	«Шахтинская» D <sub>1-2</sub>	33,82	54,15	28,96	65,46
8	«Саранская» K <sub>7</sub>	30,56	58,84	26,47	70,14
9	«им. Ленина» D <sub>6</sub>	31,62	57,55	26,45	68,39
10	ЦОФ «Кузнецкая» (РФ)	32,15	50,14	26,94	61,44

**Таблица 3 – Характеристики смол из различных концентратов при температуре полуоксования 700 °C и температуре газа 550 °C**

№	Концентрат	Выход смолы из концентрата, г	Выход смолы из концентрата, %	Зольность смолы, г	Плотность смолы, г/см <sup>3</sup> при t шихты 700 °C и t газа 550 °C
1	«Абайская» К <sub>18</sub>	18,38	4,99	0,02817	1,05
2	«Тентекская» Д <sub>6</sub>	33,14	9,01	0,03744	0,98
3	«Шахтинская» Д <sub>1</sub> Д <sub>2</sub>	22,72	6,17	0,0485	0,99
4	«им. Кузембаева» К <sub>10</sub>	18,00	4,89	0,0595	0,96
5	ш. «им. Ленина» Д <sub>6</sub>	16,08	4,35	0,0395	0,96
6	ш. «Саранская» К <sub>7</sub>	9,34	2,50	0,2435	1,02
7	ш. «Казахстанская» Д <sub>6</sub>	15,38	4,18	0,0690	0,99
8	ш. «Казахстанская» Д <sub>11</sub>	16,68	4,50	0,2611	1,04
9	ш. «им. Костенко» К <sub>3</sub>	19,74	5,36	0,0446	0,99
10	ЦОФ «Кузнецкая»	14,22	3,84	0,2017	1,08

**Таблица 4 – Характеристика смол из различных концентратов при температуре коксования 1000 °C и температуре газа 750 °C**

№	Концентрат	Выход смолы из концентрата, (г)	Выход смолы из концентрата, (%)	Зольность смолы, %	Плотность смолы, г/см <sup>3</sup> при t шихты 1000 °C и t газа 750 °C
1	«Абайская» К <sub>18</sub>	17,05	4,18	0,0312	1,11
2	«Тентекская» Д <sub>6</sub>	24,31	6,61	0,0294	1,10
3	«Шахтинская» Д <sub>1</sub> Д <sub>2</sub>	20,75	5,86	0,0451	1,10
4	«им. Кузембаева» К <sub>10</sub>	17,88	4,86	0,0531	1,09
5	ш. «им. Ленина» Д <sub>6</sub>	15,05	4,09	0,0400	1,09
6	ш. «Саранская» К <sub>7</sub>	8,15	2,26	0,2512	1,11
7	ш. «Казахстанская» Д <sub>6</sub>	13,99	4,08	0,0720	1,12
8	ш. «Казахстанская» Д <sub>11</sub>	15,65	4,06	0,2901	1,13
9	ш. «им. Костенко» К <sub>3</sub>	18,23	4,80	0,0398	1,08
10	ЦОФ «Кузнецкая»	12,50	3,08	0,1895	1,12

**Таблица 5 – Характеристика смол из различных концентратов при температуре коксования 1000 °C и температуре газа 1000 °C**

№	Концентрат	Выход смолы из концентрата, (г)	Выход смолы из концентрата, (%)	Зольность смолы, %	Плотность смолы, г/см <sup>3</sup> при t шихты 1000 °C и t газа 1000 °C
1	«Абайская» К <sub>18</sub>	14,45	3,93	0,02760	1,19
2	«Тентекская» Д <sub>6</sub>	22,13	6,02	0,02967	1,19
3	«Шахтинская» Д <sub>1</sub> Д <sub>2</sub>	15,77	4,29	0,03980	1,22
4	«им. Кузембаева» К <sub>10</sub>	14,1	3,86	0,0595	1,18
5	ш. «им. Ленина» Д <sub>6</sub>	13,09	3,56	0,03655	1,18
6	ш. «Саранская» К <sub>7</sub>	7,58	2,09	0,2284	1,21

7	ш. «Казахстанская» Д <sub>6</sub>	12,53	3,41	0,0484	1,22
8	ш. «Казахстанская» Д <sub>11</sub>	13,16	3,58	0,2711	1,27
9	ш. «им. Костенко» К <sub>3</sub>	14,59	3,97	0,04733	1,17
10	ЦОФ «Кузнецкая»	9,33	2,54	0,2102	1,25

Таблица 6 – Характеристика примесей смол из углей концентратов коксования Карагандинского угольного бассейна

№ пп	Концентрат	Массовая до- ля воды, %	Массовая до- ля веществ, не растворимых в хинолине (α-фр.), %	Массовая до- ля веществ не растворимых в толуоле, %	Массовая доля нафталина в пересчете на безв. К.С., %	Условная вяз- кость (CP), °ВУ
1	ш.«Абайская» К <sub>18</sub>	2,36	3,7	9,95	8,6	7,1
2	«ш.Тентекская» Д <sub>6</sub>	2,2	3,45	8,72	8,5	7,5
3	ш.«Шахтинская» Д <sub>1Д<sub>2</sub></sub>	3,1	3,85	10,65	8,7	6,95
4	ш.«им.Кузембаева» К <sub>10</sub>	2,1	3,75	9,43	8,9	7,6
5	ш. «им.Ленина» Д <sub>6</sub>	2,3	3,25	10,85	8,55	7,45
6	ш. «Саранская» К <sub>7</sub>	2,3	3,15	9,84	8,8	7,25
7	ш.«Казахстанская» Д <sub>6</sub>	2,3	3,2	10,27	8,65	7,6
8	ш.«Казахстанская» Д <sub>11</sub>	1,7	3,6	10,54	8,9	7,85
9	ш. «им.Костенко» К <sub>3</sub>	2,8	3,0	9,59	8,15	7,7
10	ЦОФ «Кузнецкая»	1,8	3,4	9,83	8,5	7,8

Зависимость параметров и показателей смолы коксования от температуры газа определялась также в тех же трех тепловых режимах.

В первой серии исследований был определен выход смолы, также из низкотемпературного газа, при температуре полуоксования 700 °C и температуре газа 550-600 °C. При этой температуре из концентратов ряда шахт получены смолы с плотностью ниже 1 г/см<sup>3</sup> – «Тентекская» Д<sub>6</sub>, «Шахтинская» Д<sub>1Д<sub>2</sub></sub>, «им. Кузембаева» К<sub>10</sub>, и концентрат «им. Ленина» Д<sub>6</sub>. Чуть выше 1 г/см<sup>3</sup> имеют смолы концентратов - «Абайская» К<sub>18</sub>, «Саранская» К<sub>7</sub>, «Казахстанская» Д<sub>11</sub> и концентрат ЦОФ «Кузнецкая».

Во второй серии испытаний режим нагрева соответствовал температурным режимам характерным для получения металлургического кокса – температура шихты 1000 °C и температура газа в пределах 750 °C, т.е. при температуре газа в подсводовом пространстве коксовой печи, в условиях соответствующих нормальному ходу процесса коксования. Средняя плотность составила 1,109 г/см<sup>3</sup>.

В третьей серии испытаний моделировались условия соответствующие низкому уровню

засыпи угольной шихты, когда газ задерживаясь в подсводовом пространстве мог перегреваться на 200-300 °C. В этом случае плотность смолы увеличилась в среднем до 1,17-1,27 г/см<sup>3</sup>.

Полная характеристика выделяющихся смол из изучаемых концентратов углей при исследуемых температурах приведена в таблицах 3,4,5.

Исследованная зольность смол существенно не меняется от температуры. Незначительная повышенная зольность, до 0,29 %, наблюдается только у смол концентратов угля шахт «Саранская» К<sub>7</sub>, «Казахстанская» Д<sub>11</sub>, ЦОФ «Кузнецкая». Средняя зольность не превышает 0,099 %, то есть находится в пределах нормы.

Определение массовой примесей – доли воды, массовой доли веществ нерастворимых в хинолине, массовой доли веществ нерастворимых в толуоле, массовой доли нафталина и условной вязкости смолы проведены по стандартным методикам [10,11,12]. Полученные параметры, в целом, соответствуют пределам соответствующим условиям проведенных испытаний, таблица 6.

Результаты испытаний показывают, что

показатели выхода смолы и ее плотности при испытаниях концентратов также подчиняются определенной закономерности – с увеличением температуры коксования и при перегреве выделяющегося газа снижается выход смолы и увеличивается ее плотность.

## Выводы

Сeriей экспериментов в трех температурных вариантах установлено, что основной причиной увеличения удельной плотности каменноугольной смолы свыше 1,22 г/см<sup>3</sup> является избыточный пиролиз смолистых составляющих газа и увеличение доли легких фракций, происходящие вследствие перегрева выше 1000 °C

выделившегося газа. Тем самым конденсации и улавливанию в барильетах коксовых печей подвержены более тяжелые фракции, а легкие фракции смолы при этом уходят в газоходы, что в итоге вызывает увеличение плотности улавливаемой смолы.

Исследованиями непосредственно на производстве установлено, что технологической причиной перегрева газа в коксовой печи является увеличение подсводового пространства из-за часто допускаемого персоналом чрезмерно низкого уровня засыпи угольной шихты, что дает возможность коксовому газу задерживаться в разогретом пространстве и перегреваться выше нормы (750-800 °C), до их эвакуации в водоохлаждаемые стояки и барильеты.

## Study of the influence of technological parameters of the cooking process on the quality of coal tar produced in com ovens “ArcelorMittal Temirtau” JSC

A. B. Akhmetov, I. N. Rakimbekova, S. N. Sharkaev, A. E. Ilyasov

Zh. Abishev chemical and metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

\* Corresponding author email: a.akhmetov-steel@mail.ru

### ABSTRACT

In the article there are presented results of a research that was carried out to determine a reason for the increase of more than 1,22 g/cm<sup>3</sup> coal-tar oil density at the coke production of “ArcelorMittal Temirtau” joint-stock company. There have been studied samples of coal concentrates from nine layers of eight mines in Karaganda coal basin and GZh coal concentrate which are supplied to the coke chemical production of “ArcelorMittal Temirtau” joint-stock company from “Kunetskaya” Enrichment plant (Russia). During the work there has been determined dependence of the gas composition on the temperature affecting gas that was released during coal carbonizing process. It is experimentally established that with an increase in the temperature of the released coke gas above 750 °C to 1000 °C, light fractions evaporate from the resin and are removed into the gas discharge path, which is accompanied by a weighting, an increase in the density captured for processing coal tar into pitch. The results of the resin studies that is isolated in the same temperature ranges show that the indicators of the resin yield and its density during the tests of concentrates also follow a certain pattern – with an increase in the coal carbonizing temperature and with overheating of the released gas, the resin density increases and its yield decreases. The researches in the plant has found that the technological reason for the weighting of the coke gas resin is a low level of coal charge stockline, which makes possible to linger the coke gas in the underroof space and to overheat with increasing the access of light fractions of the resin with the gas.

**Keywords:** Coal, coal-tar oil, coke, methane, resin density.

Received: 28 October 2020

Peer-reviewed: 13 November 2020

Accepted: 07 December 2020

### Information about authors:

Akhmetov Abulkhasim Balkhievich Candidate of technical Sciences, head of the laboratory. Zh. Abishev chemical and metallurgical Institute, steel metallurgy and materials science laboratory, Karaganda, Kazakhstan. Email: a.akhmetov-steel@mail.ru.

Rakimbekova Indira Nurlanovna Bachelor's degree in engineering. Zh. Abishev chemical and metallurgical Institute, laboratory "steel metallurgy and materials science", Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-5390-9520. Email: indira\_98r@mail.ru.

Sharkaev Sergey Nikolaevich Master's degree, research associate. Zh. Abishev chemical and metallurgical Institute, laboratory "steel metallurgy and materials science", Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-8282-991X. Email: sharkaev\_sergey@mail.ru.

Ilyasov Aset Elbolsynovich Master's degree, research associate. Zh. Abishev chemical and metallurgical Institute, laboratory "steel metallurgy and materials science", Karaganda, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-0125-1210. Email: aset-ilyasov@mail.ru.

# Кокстегү процесінің технологиялық параметрлерінің «АрселорМиттал Теміртау» АҚ кокс пештерінде алынатын тасқомір шайырының сапасына әсерін зерттеу

А.Б. Ахметов, И. Н. Рахимбекова, С.Н. Шаркаев, А.Э. Ильясов

Ж.Абшева атындағы химико-металлургиялық институты, Караганды, Казахстан

*\* Corresponding author email: a.akhmetov-steel@mail.ru*

## ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада «АрселорМиттал Теміртау» АҚ кокс шығаратын зауытында көмір шайырының тығыздығының нормативтік 1,22 г / см<sup>3</sup> –тан жоғары ұлғаюының себептерін анықтау мақсатында жүргізілген зерттеулердің нәтижелері көлтірілген. Қарағанды көмір бассейнінің сегіз шахтасының тоғызы қабатынан алынған көмір концентраттарының үлгілері және Кузнецкая Орталық өңдеу зауытынан (Ресей) ArcelorMittal Temirtau кокс-химиялық өндірісіне жеткізілген GZh маркалы көмір концентраты зерттелді. Жұмыс барсының газдардың құрамының кокстегү кезінде бөлінетін газға әсер ететін температураға тәуелділігі анықталды. Бөлінген кокстық газдың температурасы 750 ° С –тан 1000 ° С-қа дейін көтерілгенде, жеңіл фракциялар шайырдан булаңып, газ шығаратын жолға шығарылады, бұл кезде қайта өңдеу үшін алынған көмір шайырының тығыздығы ауырлайды. Сонымен, температураларыңың әр түрлі диапазонында бөлінген шайырды зерттеу нәтижелері концентраттарды сынау кезінде шайырдың шығымы мен оның тығыздығы белгілі бір заңдылықта бағынатындығын көрсетеді - кокстегү температурасы жоғарыласа және бөлінген газ қызып кетсе шайырдың тығыздығы артады және оның шығымы төмөндейді. Цехта жүргізілген зерттеулер нәтижесінде кокс газы шайырының ауырлауының технологиялық себебі көмір шикізурамының тәкпесінің төмөн деңгейде болатындығынан екендейін анықталды, бұл кокс пеші газының төбе астында кеңістікте қалуына және 1000 ° С дейін қызып кетуіне мүмкіндік беріп, жеңіл шайыр фракцияларының газбен кетуін арттырады.

**Түйін сөздер:** Көмір, көмір шайыры, кокс, метан, шайыр тығыздығы.

Мақала келді: 28 қазан 2020  
Саралтамалық шолу: 13 қараша 2020  
Қабылданды: 07 желтоқсан 2020

**Ахметов Абулхасим Балхиевич**

## Авторлар туралы ақпарат:

Техника ғылымдарының кандидаты, зертхана менгерушісі. Ж. Әбішев Атындағы Химия-металлургия институты. "Болат металлургиясы және материалтану" зертханасы, Караганды, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0003-2534-9973. Email: a.akhmetov-steel@mail.ru.

**Рахимбекова Индира Нурлановна**

Бакалавр, инженер. Атындағы химия-металлургия институты. Ж. Әбішева, "болат металлургиясы және материалтану" зертханасы, Караганды, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-5390-9520. Email: indira\_98r@mail.ru.

**Шарқаев Сергей Николаевич**

Магистр, ғылыми қызметкер. Атындағы химия-металлургия институты. Ж. Әбішева, "болат металлургиясы және материалтану" зертханасы, Караганды, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0001-82-991X. Email: sharkaev\_sergey@mail.ru.

**Ильясов Асет Элболсынович**

Магистр, ғылыми қызметкер. Атындағы химия-металлургия институты. Ж. Әбішева, "болат металлургиясы және материалтану" зертханасы, Караганды, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-0125-1210. Email: asset-ilyasov@mail.ru.

**Ссылка на данную статью:** Ахметов А.Б., Рахимбекова И. Н., Шаркаев С.Н., Ильясов А.Э. Изучение влияния технологических параметров процесса коксования на качество каменноугольной смолы, получаемой в коксовых печах АО «АрселорМиттал Темиртау» // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineralidik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. -2020. №4( 315), стр. 74-81. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.39>

**Cite this article as:** Akhmetov A. B., Rakimbekova I. N., Sharkev S. N., Ilyasov A. E. Izuchenie vliyaniya tekhnologicheskikh parametrov protsessa koksovaniya na kachestvo kamennougol'noy smoly, poluchayemoy v koksovykh pechakh AO «ArselorMittal Temirtau» [Study of the influence of technological parameters of the cooking process on the quality of coal tar produced in com ovens “ArcelorMittal Temirtau” JSC]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineralidik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 74-81. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.39>

## Литература

- [1] Власов Г.Г., Клещня Г.А. Утилизация смолистых вторичных продуктов коксохимического производства. // ОАО «Авдеевский ГОК». – г.Авдеевка, Украина.
- [2] Потонье Е. Генетические типы органического вещества и основные стадии его преобразования в процессе катагенеза. Образование нефти и газа. // Кокс и химия, №8, 2016 г.
- [3] Химия твердого топлива сборник. // Под редакцией чл.-корр. ЛИ СССР Н. М. Караваева. Издательство иностранной литературы. Москва, 1951 г.
- [4] Issagulov A.Z., Akhmetov A.B., Naboko YE.P., Kusainova G.D., Kushanova A.A. The research of modification process of steel hadfield integrated alloy ferroalumisilicocalcium (Fe-Al-Si-Ca/FASC). Metalurgija, №3, 2016, 333-336.
- [5] Mekhtiyev A., Akhmetov A., Yudakova V., Bulatbayev F. Experience with ferrosilicoaluminum alloy during deoxidation of steel. Metalurgija, №1, 2016, 47-50.

- [6] Akhmetov A.B., Kusainova G.D., Issagulov A.Z., Sultamurat G.I., Kuszhanova A.A. The research of modification process of steel hadfield integrated alloy ferroalumisilicocalcium (Al-Si-Ca). Croatia, Zagreb. *Metalurgija*, №2282.
- [7] Ordabayeva A. T., Akhmetkarimova Zh. S., Meyramov M. G., Muldakhmetov Zh. H. Hydrogenation of coal tar in the presence of ferriferous catalysts in the environment of mine methane. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. № 4, 2016, 105-109. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [8] А. Б. Диханбаев, Б. К. Алияров, Д. Н. Мухитдинов, Б. И. Диханбаев. Получение обогащенного водородом водяного газа с извлечением ценных компонентов из отходов при совместной переработке экибастузского угля metallurgicheskikh shlakov и золошлаков ТЭС. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. № 1. 2018 г., 18-25. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [9] Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б. К проблеме утилизации диоксида углерода отходящих газов котлов электростанций при сжигании высокозольных углей // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. -2020. №4( 315), стр. 33-41. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.34>
- [10] Куатбай Е.К., Омаров М.А., Мухамбеткалиев А.Б. Исследование процессов восстановления железа из шлаков медеплавильного и цинкоплавильного производства с использованием отсева Шубаркольского угля. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. №4, 2008 г., 31-33. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [11] Колисниченко И.Е., Артемьев В.Б., Колисниченко Е.А., Любомищенко Е.И. Кvantovo-электронные закономерности формирования метаморфических процессов и механизма внезапных выбросов метана в угольных пластах. // *Уголь*, №7, 2020 г., 42-50.
- [12] Портнов В.С., Иманбаева С.Б., Муллагалиева Л.Ф., Балниязова Г.М., Шаяхметов Р.Т. Прогноз природной метаносности при разработке угольных пластов. // *Уголь*, №11, 2020 г., 53-57.

## Reference

- [1] Vlasov G. G. Kleshnya G. A. Utilizatsya smilostykh vtorichnyh produktov koksohimicheskogo proizvodstva [Utilization of resinous secondary products of coke production]. OAO «Avdeevskiy GOK». – g. Avdeevka, Ukraina. (in Russ).
- [2] Potonye E. Geneticheskie tipy organicheskikh veshestv i osnovnye stadia ego preobrazovaniya v processe katageneza. Obrazovanie nefti i gaza [Genetic types of organic matter and the main stages of its transformation in the process of catagenesis. Formation of oil and gas]. *Koks i khimiya*, №8, 2016 g. (in Russ).
- [3] Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry]. Pod redakciei chl.-korr. LI SSSR N.M. Karaeva. Izdatelstvo inostrannoj literatury. Moskva, 1951 g. (in Russ).
- [4] Issagulov A.Z., Akhmetov A.B., Naboko YE.P., Kusainova G.D., Kuszhanova A.A. The research of modification process of steel hadfield integrated alloy ferroalumisilicocalcium (Fe-Al-Si-Ca/FASC). *Metalurgija*, №3, 2016, 333-336. (In Eng).
- [5] Mekhtiyev A., Akhmetov A., Yudakova V., Bulatbayev F. Experience with ferrosilicoaluminum alloy during deoxidation of steel. *Metalurgija*, №1, 2016, 47-50. (In Eng).
- [6] Akhmetov A.B., Kusainova G.D., Issagulov A.Z., Sultamurat G.I., Kuszhanova A.A. The research of modification process of steel hadfield integrated alloy ferroalumisilicocalcium (Al-Si-Ca). Croatia, Zagreb. *Metalurgija* №2282. (In Eng).
- [7] A. T. Ordabayeva, zh. S. Akhmetkarimova, m. G. Meyramov, Zh. H. Muldakhmetov. Hydrogenation of coal tar in the presence of ferriferous catalysts in the environment of mine methane. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. № 4, 2016, 105-109. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (In Eng).
- [8] Dikhanbaev A.B., Aliyarov B.K., Muhitdinov D.N., Dikhanbaev B.I. Poluchenie obogoshennogo vodorodom vodyanogo gaza s izvlecheniem cennyh komponentov pri sovmestnoi pererabotke ekibastuzskogo uglya metallurgicheskikh shlakov i zoloshlakov TES. [Production of hydrogen-rich water gas with the extraction of valuable components from waste during the joint processing of Ekibastuz coal metallurgical slags and ash slags of thermal power plants]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. № 1. 2018, 18-25. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (in Russ).
- [9] Dikhanbaev B. I., Dikhanbaev A. B. K probleme utilizatsii dioksiida ugleroda otkhodyashchikh gazov kotlov elektrostantsiy pri szhiganii vysokozol'nykh ugley [On the problem of utilization of carbon dioxide in waste gases of power plant boilers when burning high-ash coals]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. -2020. № 4 (315), pp. 33-41. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.34> (in Russ).
- [10] Kuatbai E.K., Omarov M.A., Mukhambetkaliev A.B. Issledovanie processov vosstanovleniya zheleza iz shlakov medeplavilnogo i cinkoplavilnogo proizvodstva s ispolzovaniem otseva Shubarkolskogo uglya. [Investigation of iron recovery processes from copper and zinc smelting slags using Shubarkol coal screening]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources* = *Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. №4, 2008, 31-33. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (in Russ).
- [11] Kolisnichenko I.E., Artemev V.B., Kolisnichenko E.A., Lyubomishenko E.I. Kvantovo-electronnye zakonomernosti formirovaniya metamorficheskikh processov i mehanizma vnezapnyh vybrosov metana v ugolnyh plastah. [Quantum-electronic regularities of the formation of metamorphic processes and the mechanism of sudden methane emissions in coal seams]. *Ugol'*, №11, 2020, 53-57. (in Russ).
- [12] Portnov V.S., Imanbaeva S.B., Mullagaliev L.F., Balniyazova G.M., Shayahmetov R.T. Prognoz prirodnoi metanosnosti pri razrabotke ugolnyh plastov. [Forecast of natural methane content in the development of coal seams]. *Ugol'*, №11, 2020, 53-57. (in Russ).



UDC 668.2.017:620/17

DOI: 10.31643/2020/6445.40



IRSTI 53.49.15

## The effect of the catalytic layer composition on the hydrogen permeability of asymmetric tantalum-based membranes

<sup>1\*</sup> Panichkin A.V., <sup>1</sup> Kenzhaliyev B.K., <sup>1</sup> Kenzhegulov A.K., <sup>1</sup> Imbarova A.T., <sup>1</sup> Karboz Zh.A., <sup>2</sup> Shah A.

<sup>1</sup> Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> Faculty Technical and Vocational, Sultan Idris Education University, 35900 Tanjung Malim, Perak Malaysia

\* Corresponding author email: abpanichkin@mail.ru , a.panichkin@satbayev.university

### ABSTRACT

The paper offers the measuring results for hydrogen permeability of the membranes made of 40 µm thick tantalum foil covered with a metallic film with different thicknesses on one side. The measurements were performed when the membranes were in contact with a commercial argon and hydrogen gases mixed at the ratio of 1/5 at an overpressure of 500 kPa and at 580–585°C. It is shown that films of Mo, Re, W, Cu, Co, and Ni metals deposited on the tantalum membrane surface from the side facing a hydrogen-containing gas mixture increase its hydrogen permeability. The effect degree of these metals increases in the specified row from left to right. The effect on the hydrogen permeability of tantalum membranes, comparable to and superior to the deposition of a Pd film, exerts the deposition of Cu, Co, and Ni films. It is explained by the high hydrogen permeability level of these metals and the catalytic activity of their surface that results in intense hydrogen dissociation. The value of the hydrogen permeability of the membranes naturally increases with a thickness decrease of metallic films; however, it is obvious that this behavior is not linear. The hydrogen permeability of membranes with Cu, Co, and Ni films decreases over time, that is explained by the oxygen segregation at the Ta membrane/film interface, as well as by the processes on the membrane surface in contact with the gas mixture. The nature of these processes should be studies since the lower oxides of these metals are reduced by hydrogen at this temperature.

**Keywords:** composite membrane, tantalum, metal catalytic overcoat, hydrogen permeability, dilatation.

### Information about authors:

Panichkin Aleksandr Vladimirovich

Candidate of Technical Sciences, Head of the National Scientific Laboratory, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, E-mail: abpanichkin@mail.ru, ORCID ID: 0000- 0002-2403-8949

Kenzaliyev Bagdaulet Kenzhaliyevich

Doctor of technical sciences, General Director - Chairman of the Board of the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email:: bagdaulet\_k@satbayev.university, Orcid ID: 0000-0003-1474-8354

Kenzhegulov Aidar Karaulovich

PhD, Researcher of the Laboratory of Metall Science, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: kazakh\_1403@mail.ru, ORCID ID: 0000- 0001-7001-2654

Imbarova Akerke Talgatkyzy

Researcher of the Laboratory of Metall Science, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: akerke\_345@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-9366-314X

Karboz Zhanar Adilbekkyzy

Engineer of the Laboratory of Metall Science, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan. Email: k.zhanar.a@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-2538-8585

Shah Arman

Professor, Dr., Faculty Technical and Vocational, Sultan Idris Education University, 35900 Tanjung Malim, Perak Malaysia. Email: armanshah@ftv.upsi.edu.my, ORCID ID: 0000-0002-4366-9156

## Introduction

One-stage membrane separation with the ultrapure hydrogen production is a promising method to separate hydrogen from gas mixtures formed during steam reforming. Currently, palladium and its alloys are industrially used as a membrane material but their very high cost limits

the spread of this method. In respect thereof, the hydrogen industry development requires to develop new highly efficient and inexpensive hydrogen permeable membranes [1- 2]. Group 5 metals are significantly cheaper than palladium and are characterized by high hydrogen absorption capacity.

Under various sources, the hydrogen permeability of tantalum is  $6 \times 10^{-8}$ - $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$  at 440 °C [1]. However, the tantalum surface is covered with an oxide film as a result of interaction with reactive gases, as well as surface segregation of the oxygen dissolved in the grid, at operating temperatures ( $> 350^\circ\text{C}$ ). Such a film sharply reduces the catalytic dissociation of hydrogen molecules on the membrane surface required to absorb hydrogen [3]. The actual hydrogen permeability of 40 μm thick tantalum membranes upon contact with technical grade hydrogen decreases up to  $\sim 1.17 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$  [4] when the temperature rises to 500-580°C.

It is believed that double-sided coating with a layer of palladium or palladium alloys up to several microns thick is the most promising to reduce oxidation and improve catalytic dissociation on the tantalum membrane surface [1- 2, 5- 6]. However, this coating when heated is subject to destructive changes in the morphology of its surface [5] and a change in composition due to reactive diffusion at the border with tantalum. These processes rapidly reduce membrane hydrogen permeability. In this regard, the search for effective ways to prevent the degradation of the palladium film properties is of decisive importance to use tantalum as a material for hydrogen-permeable membranes. Replacement of palladium with another metal is even more promising.

It is proposed to use a barrier layer separating the Group 5 metal membranes and the Pd alloy layer to prevent mutual diffusion. The materials used to form barrier layers can be divided into two types: non-porous and porous ones. The hydrogen flux is determined by the hydrogen permeability of the layer material in the first case, and by its gas permeability in the second one. Perovskites, hydroxy acids and fluorides [1], metal oxides [1], carbides [7], including niobium and tantalum [8 - 9], chalcogenides [10 - 11] and nitrides [12] are considered as materials for the barrier layers based on the requirement of hydrogen transfer and inertness with respect to palladium and the membrane material.

Despite certain advances in researches focused on the development of barrier layers made of non-metallic materials, it can be concluded that non-metallic coatings cannot be considered promising due to the fact that they are characterized by a complete absence of plasticity that will result in their inevitable destruction during hydrogen dilatation of membranes, that is shown in the work [12]. Besides,

questions about the magnitude of the adhesion of tantalum and palladium to such films and the problem how to apply these films commercially remain open. Metal-based barrier layers are more promising in contrast to them since they are characterized by plasticity, lack of porosity, and the possibility of using various methods of deposition. Meanwhile, studies focused on use of metal barrier layers are very limited [13- 14].

It is known that the hydrogen permeability of such metals as Fe, Ni, Cu, Co, Mo increases with temperature [15- 16]. The hydrogen permeability is Ni -  $7.8 \times 10^{-11}$ , Cu -  $4.9 \times 10^{-12}$ , Fe -  $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$  at 500°C under the data given in [17], that is significantly lower in comparison with tantalum and palladium ( $1.3 \times 10^{-7}$  and  $1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ ). However, the hydrogen flux through the membrane increases in proportion to the decrease in its thickness that confirms the fundamental possibility to use both the specified metals as a material for the barrier or face layer and with an even lower value of hydrogen permeability.

The stability of the structure and properties of the metal barrier layers on the membrane surface can be maintained only if there is no reaction interaction of the layer material with hydrogen, tantalum and palladium with the formation of hydrides, intermetallic compounds, weak mutual diffusion with the formation of solid solutions, in the temperature range 400-600°C. Analysis of binary phase diagrams Ta-Me, Pd-Me, H-Me (where Me are various metals) enables us to conclude that W is the most inert to Ta and Pd; it forms only solid solutions with them. Re forms solid solutions with Pd but forms  $\chi$  - phase with Ta. Due to the high melting temperature, W and Re are characterized by low diffusion coefficients that suggests that the layers of these metals are stable in the specified temperature range. Mo and Ta are infinitely soluble in each other but this metal is less promising as a barrier layer due to the formation of one intermetallic compound MoPd<sub>2</sub> with Pd. Ni, Co, Cu, Ag form a continuous series of solid solutions with Pd but they form a number of intermetallic compounds with tantalum Ni and Co. The low melting point of Cu, Ag can cause palladium to diffuse into their surface. It can be concluded based on the analysis of the phase diagrams that W and Re are the most suitable metals for use as a barrier layer separating the tantalum membrane from the palladium catalytic layer. Cu and Ag can be considered as promising materials to replace the palladium layer in direct contact with tantalum. The

use of Ni, Co as a material for such layers will be possible only in the case of slow reaction diffusion, or if their intermetallic compounds with Ta will not significantly reduce the hydrogen permeability of the composite membrane.

The literature contains an extremely small number of publications devoted to studies of the hydrogen permeability of composite membranes made of Ta, Nb, V and alloys based on them with a metallic face layer, with the exception of Pd [18]. Earlier [19] it was shown that the deposition of films of solid solutions based on these metals on the front side of niobium and tantalum membranes does not significantly affect the hydrogen permeability in comparison with membranes without coatings. At the same time, the authors of [20] have shown that the deposition of Ta and Nb layers on the surface of membranes made of the V<sub>85</sub>Al<sub>10</sub>Ta<sub>5</sub> alloy reduces the hydrogen permeability in comparison with similar membranes but with Pd coating by 44 and 48%, respectively. In [21], it is specified that the hydrogen flux for an amorphous Ni<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>5</sub>Zr<sub>30</sub>Co<sub>5</sub> alloy with a nickel coating was less than one fourth of the value achieved with the use of a Pd coating.

Thus, to use tantalum as a material of hydrogen permeable membranes to create membrane reactors, it is important to search for metals that can be used as a material:

- a barrier layer to prevent the interaction of the tantalum hydrogen permeable membranes and the palladium catalytic layer;

- face layer, instead of palladium, in cases where the separated hydrogen-containing atmosphere is not aggressive.

There is no information in the literature on the change in the hydrogen permeability of tantalum membranes when layers of such metals as W, Re, Mo, Cu, Ni, Co are deposited on their surface. Due to the fact that these metals are promising for use as a barrier or face layer in a number of their properties, this article presents the study results of the effect of the thickness of the face layer made of these metals on the hydrogen permeability of tantalum membranes.

## **Experimental part**

40 µm thick tantalum (HFC) cold-rolled foil in the annealed state produced at the Ulba Metallurgical Plant JSC were used to obtain the membranes. W, Re, Mo, Ni, Co, Cu, and Pd films of various thicknesses after ionic cleaning were deposited onto

120x120 mm foil surface from one side by magnetron sputtering. Only one layer of the specified metals was applied to the inlet side of the membrane. The thickness of the films was determined both by measuring the transverse sections using a JEOL JXA-8230 microprobe analyzer, and by calculation based on the experimentally measured deposition rate of layers.

The hydrogen permeability of the obtained membranes was determined with a classical design device [22] by measuring the flow rate of hydrogen passing through a sealed membrane. A C160 twill weave mesh made of AISI321 stainless steel with surface preliminarily oxidized to prevent interaction with the membrane was used as a gas-permeable substrate. Aluminum sealing washers were used to ensure tightness.

When the membrane was heated in vacuum up to 580 - 5°C, argon was admitted on both sides of the membrane up to atmospheric pressure. Hydrogen was admitted from the inlet side of the membrane up to an excess pressure of 500 - 15 kPa. Thus, an Ar/H<sub>2</sub> gas mixture with a volume ratio of 1/5 was obtained from the membrane side covered with a metallic film. Argon injection was required to exclude the destruction of the membrane, since the plasticity of tantalum sharply decreases at the experimental temperature and hydrogen pressure of ~100 kPa. Numerous preliminary experiments have shown that the elimination of argon admission and the use of hydrogen at the stage of bringing the pressure to atmospheric from the permeate outlet side results in the membrane destruction with a subsequent increase in the hydrogen pressure on the inlet side. This is due to the occurrence of stresses during hydrogen dilatation.

At the beginning of the experiment, hydrogen passing through the membrane displaced argon from the chamber from the permeate side with a volume  $0.5 \pm 0.05 \text{ cm}^3$ . As a result thereof, the hydrogen pressure at the outlet became equal to atmospheric and the hydrogen pressure drop between the inlet and outlet sides of the membrane in a short period of time changed from ~500 to 400 kPa. The Ar/H<sub>2</sub> gas mixture ratio on the inlet side of the membrane was maintained by feeding pure hydrogen into the chamber. Additionally dried ( $\text{Tr} \approx -40^\circ\text{C}$ ) argon 99.95% and hydrogen grade B (99.95%) (GOST 3033-80) were used in the experiments. The working area of the membranes was 78.5 cm<sup>2</sup>. The gas flow rate was fixed using a block of rotameters and RRG12 gas flow meters. The measurement of its velocity was performed by fixing the interval of the

exit of bubbles from the capillary at low flow. The bubble volume was previously measured. The hydrogen flow rate was measured before the breakthrough that was shown by the sharp increase in the gas flow. Unfortunately, the destruction of membranes with some barrier layers in a series of 3 experiments occurred even before the hydrogen flux reached its maximum. The composition analysis of the gas leaving the membrane was not performed, since it is known that metal membranes provide absolute selectivity to hydrogen. Besides, numerous preliminary experiments performed by the authors of the article have shown that a breakthrough of a membrane with such a large area occurs with a well-recorded increase in the gas flow, and a continuous increase in the gas flow is observed when there is a microcrack.

The hydrogen flow density was calculated in J, mol/s\*m<sup>2</sup> based on the measurement results for the hydrogen flow rate using Formula 1. The hydrogen permeability of membranes was shown by the hydrogen permeability value - P, mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup> calculated by Formula 2.

$$J = \frac{\vartheta}{V_M \cdot S} \quad (1)$$

$$P = \frac{J}{(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1})} \quad (2)$$

where  $\vartheta$  is the hydrogen flow rate, dm<sup>3</sup>/s;  $V_M$  is the molar volume of gas at the temperature and pressure of the flow entering the measuring device from the unit equal to 22.4 dm<sup>3</sup>/mol; S — membrane area, m<sup>2</sup>;  $p_2$  — gas pressure on the membrane surface on the inlet side inside the chamber, Pa;  $p_1$  — pressure of gas supplied to the measuring device, Pa.

A test for hydrogen permeability of uncoated tantalum foils was performed for comparison under identical conditions.

## Results and Discussion

The experimental results obtained showed that the deposition of thin metallic layers on the surface of tantalum membranes results in an increase in their hydrogen permeability. The deposition of Cu, Co and Ni layers, to a lesser extent Mo, W, and Re, has a significant effect on this parameter.

The time dependence of the hydrogen permeability of a Ta membrane covered with a W layer with a thickness of more than 0.22 μm is close to linear (Figure 1), and the destruction of such membranes occurs before the curve reaches its

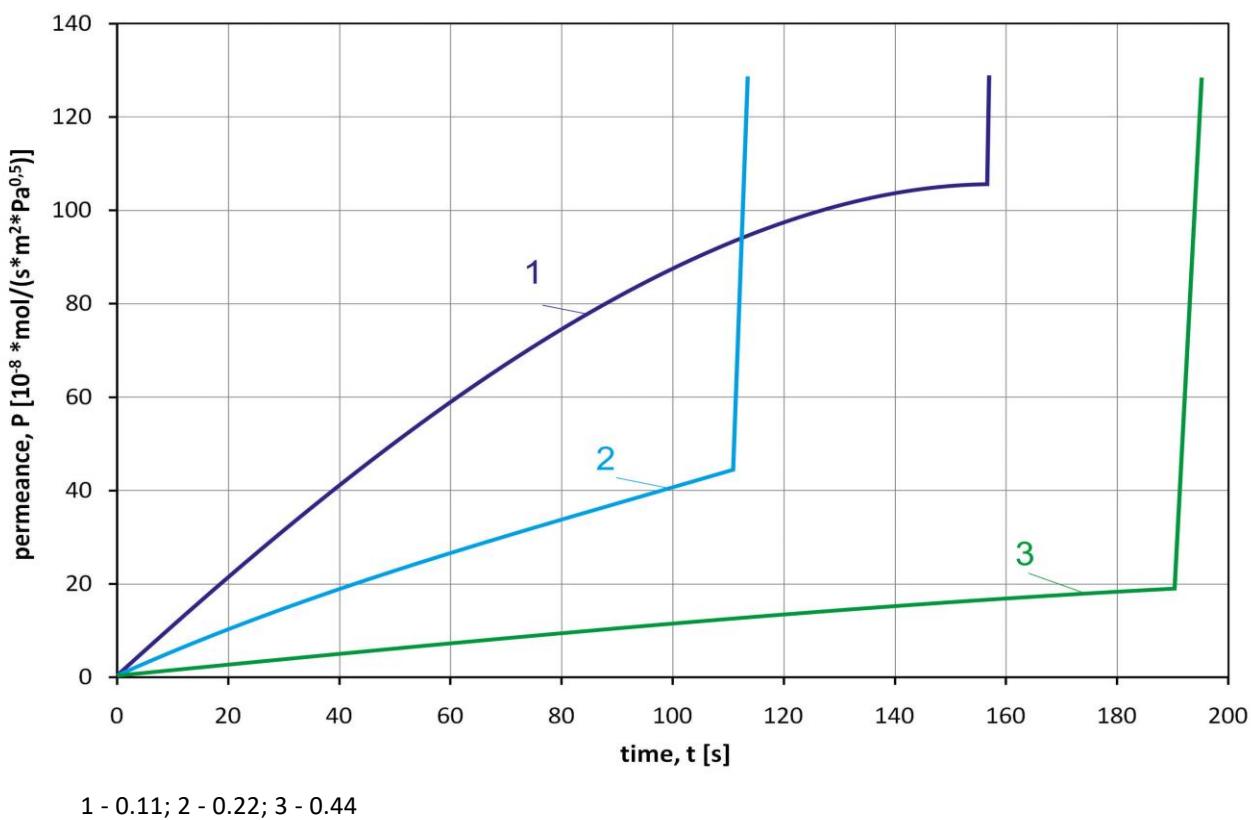
maximum or a gentle segment. The hydrogen permeability change curve reaches an extremum at a layer thickness of 0.11 μm. With a W layer width increase from 0.11 to 0.44 μm, the maximum membrane hydrogen permeability decreases from 10.8\*10<sup>-7</sup> until 1.8\*10<sup>-7</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup>.

The curves of changes in the hydrogen permeability of membranes with a 0.028 - 0.113 μm thick Re layer are concave that confirms an increase in the rate of change in this value and the destruction of membranes until reaching maximum values (Figure 2). The observed change in the hydrogen permeability of the tantalum membrane with time is almost identical with a Re layer thickness of 0.028 and 0.056 μm, and its maximum value is ~5.4 \*10<sup>-7</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup>. An increase to 0.113 and 0.281 μm results in a decrease in the rate of change in the hydrogen permeability and a decrease in its maximum value to ~3.2 and ~1.6 \*10<sup>-7</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup>. A Ta membrane with a 1.125 μm thick Re layer is characterized by the hydrogen permeability observed in tantalum membranes – 1.8-4.5 \*10<sup>-8</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup>.

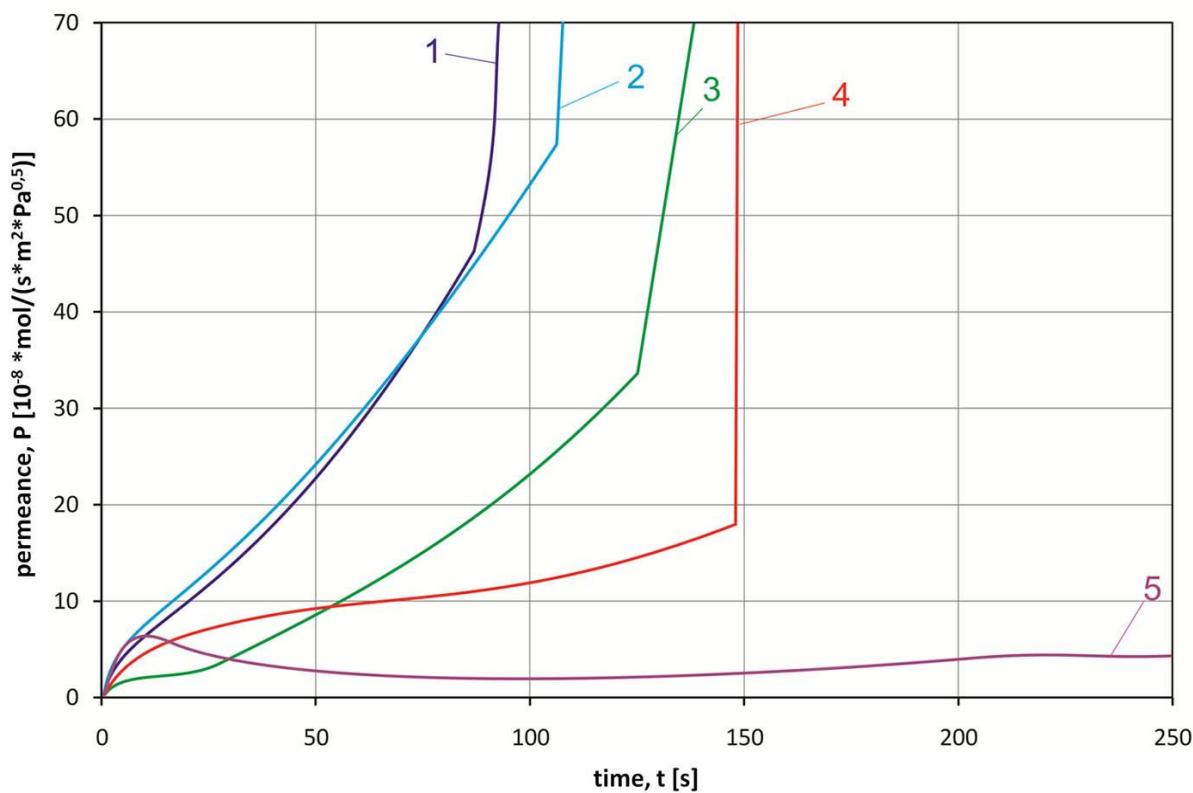
With an increase in the Mo layer thickness from 0.05 to 0.2 μm, the period until the maximum level of hydrogen permeability of the Ta membrane is reached decreases from ~80 to 40 sec. In this case, the maximum value of the membrane hydrogen permeability practically does not change and is 3.0-3.1 \*10<sup>-7</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup> (Figure 3). An increase in the layer thickness to 0.4 μm results in a decrease in this parameter up to ~1.9\*10<sup>-7</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup> and an increase in the period until it reaches 60 s. The membrane with a 0.6 μm thick Mo layer breaks through until an inflection appears on the curve at a hydrogen permeability value ~1.18\*10<sup>-7</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup>.

The maximum hydrogen permeability increases from 2.01 to 4.02 \*10<sup>-6</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup> with a decrease in the Cu film thickness from 1.912 to 0.478 μm (Figure 4). The hydrogen permeability of the membranes decreases after reaching the maximum values, that is explained by a change in the characteristics of the copper layer surface. The most likely reason for it is the formation of a thin oxide layer on the developed film surface since its color changes from pink to bright red.

In the range of Co film thicknesses 0.049-0.488 μm, the maximum hydrogen permeability reaches 8.06-9.5\*10<sup>-6</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup>, and at 0.975 μm – 3.85\*10<sup>-6</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup> (Figure 5). This value decreases to 5.4-7.5\*10<sup>-6</sup> mol/s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0.5</sup> over time. A membrane with a 0.975 μm film was

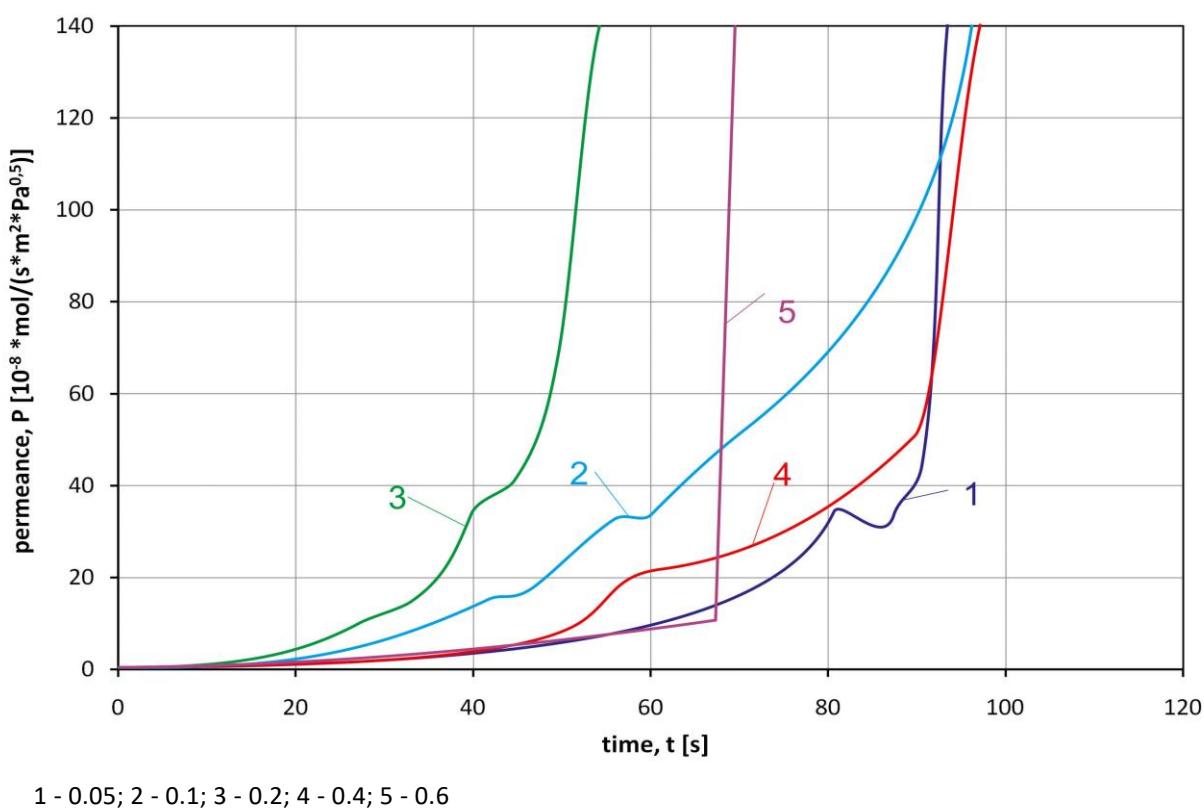


**Figure 1** Effect of the W layer thickness ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of Ta/W composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at  $580^\circ\text{C}$

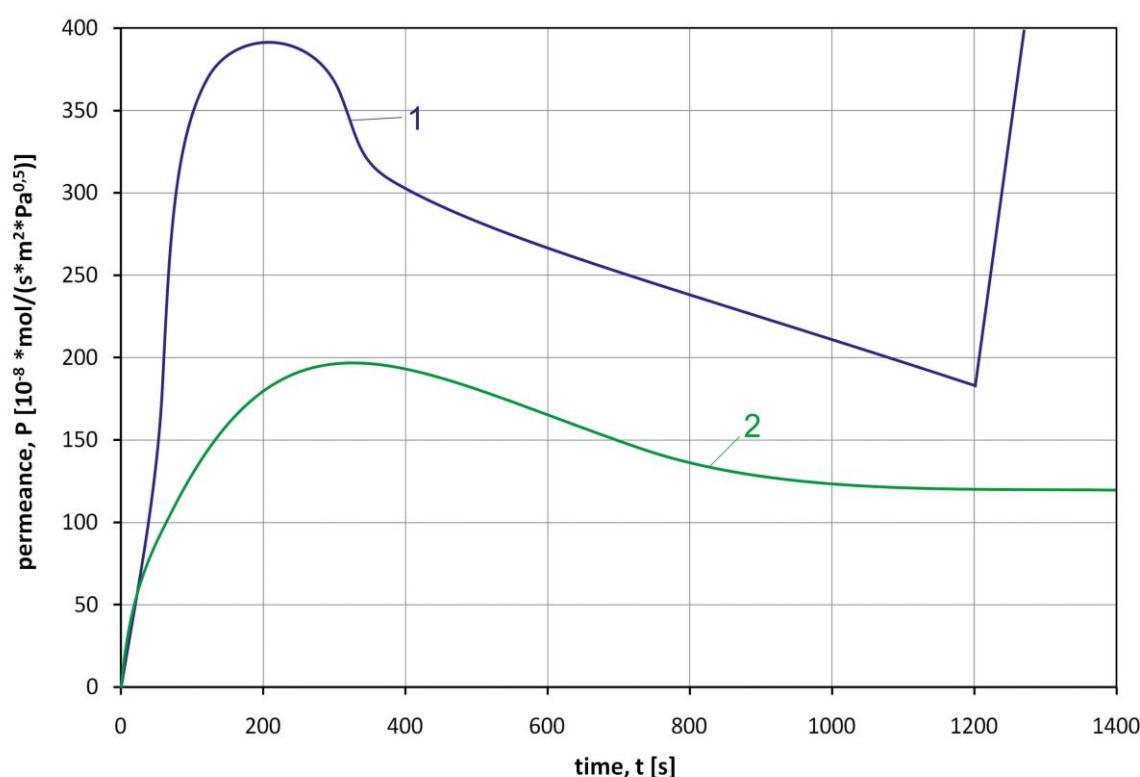


1- 0.028; 2- 0.056; 3 - 0.113; 4 - 0.281; 5 - 1.125

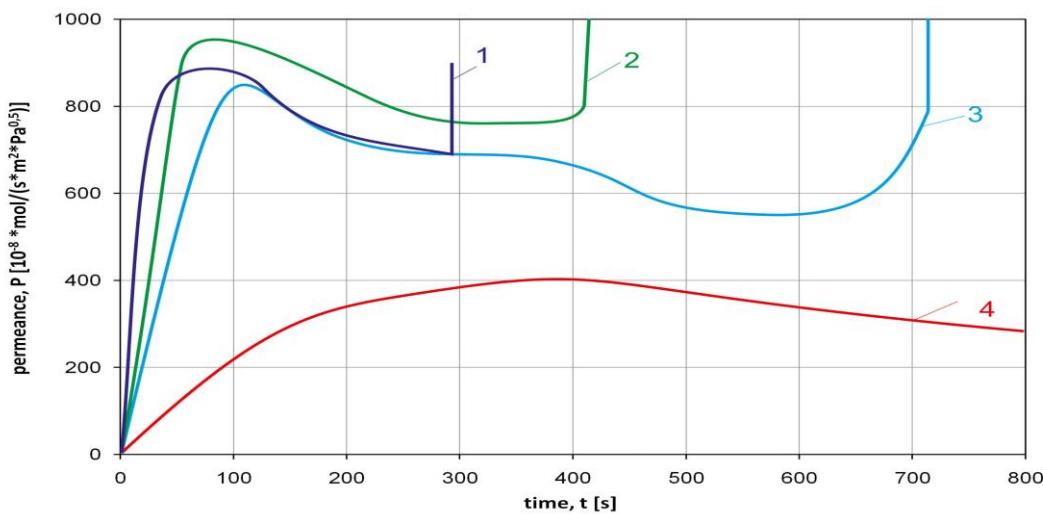
**Figure 2** Effect of the thickness of the Re layer ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of Ta/Re composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at  $580^\circ\text{C}$



**Figure 3** Effect of the Mo layer thickness ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of Ta/Mo composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at 580°C



**Figure 4** Effect of the Cu layer thickness ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of Ta/Cu composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at 580°C



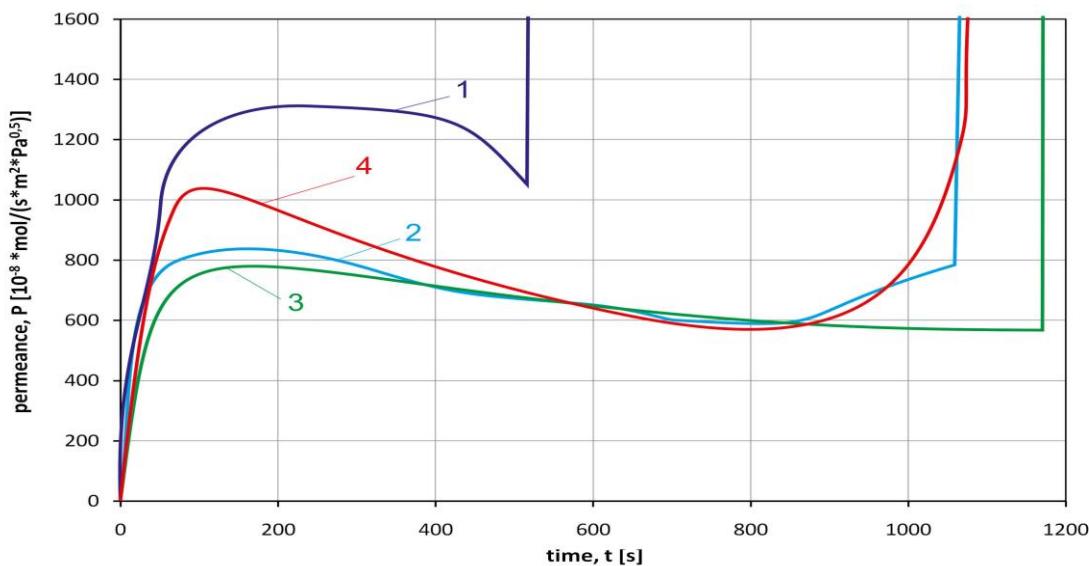
1- 0.049; 2 - 0.244; 3 - 0.488; 4 - 0.975

**Figure 5** Effect of the Co layer thickness ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of Ta/Co composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at  $580^\circ\text{C}$

operated for the same time until destruction, as did a membrane made of pure tantalum, while the steady-state level of hydrogen permeability exceeded  $\sim 100$  times and corresponded to  $2.48 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$ .

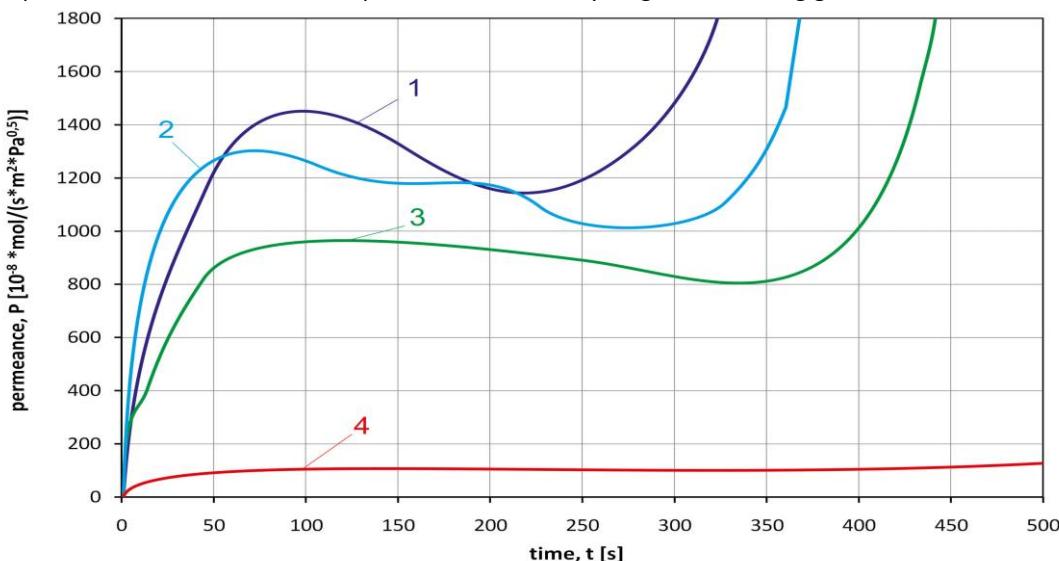
At a Ni film thickness of  $0.075 \mu\text{m}$  the Ta membranes demonstrate the maximum hydrogen permeability at the level  $13.3 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$  (Figure 6). The membranes are destroyed in a short time at  $0.038 \mu\text{m}$ . In the range of thicknesses from  $0.19$  to  $0.75 \mu\text{m}$ , the maximum value of hydrogen permeability is close and is  $7.87$ - $10.6 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$ . A decrease in hydrogen permeability is observed to  $5.77$ - $5.94 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$  over the membrane operation time.

The maximum value of the hydrogen permeability of Ta membranes decreases from  $14.4$  to  $9.68 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$  with an increase in the Pd layer thickness from  $0.039$  to  $0.155 \mu\text{m}$  (Figure 7). There is a smooth decrease in hydrogen permeability to  $11.5 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$  over the time, at  $0.039 \mu\text{m}$  and to  $8.05 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$  at  $0.155 \mu\text{m}$ . Then the membranes lose their tightness and collapse. The hydrogen permeability of membranes significantly decreases at a Pd layer width of  $0.39 \mu\text{m}$ , and amounts to  $1.22$ - $1.35 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5}$ . And the period until the membrane breakdown increases with an increase in the Pd layer thickness. The data obtained correlate well with the results presented in the work. [23].



1- 0.075; 2 - 0.19; 3 - 0.375; 4 - 0.75

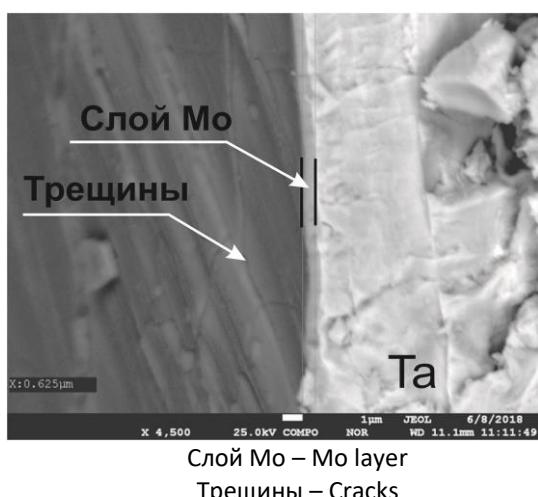
**Figure 6** Effect of the Ni layer thickness ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of the Ta/Ni composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at 580°C



1 - 0.039; 2 - 0.078; 3- 0.155; 4- 0.39

**Figure 7** Effect of the Pd layer thickness ( $\mu\text{m}$ ) on the change in the hydrogen permeability of Ta/Pd composite membranes over time upon contact with a hydrogen-containing gas mixture at 580°C

Study of the W and Mo films structure after the tests showed that cracks and peeling are possible in the surface as a result of dilatation of Ta membranes with a coating thickness of more than 0.4  $\mu\text{m}$ , (Figure 8). It confirms their limited plasticity. Meanwhile, no cracks were found on the surface of thinner films. Films of other metals, such as Re, Cu, Co, Ni and Pd, did not undergo significant changes during the test period.



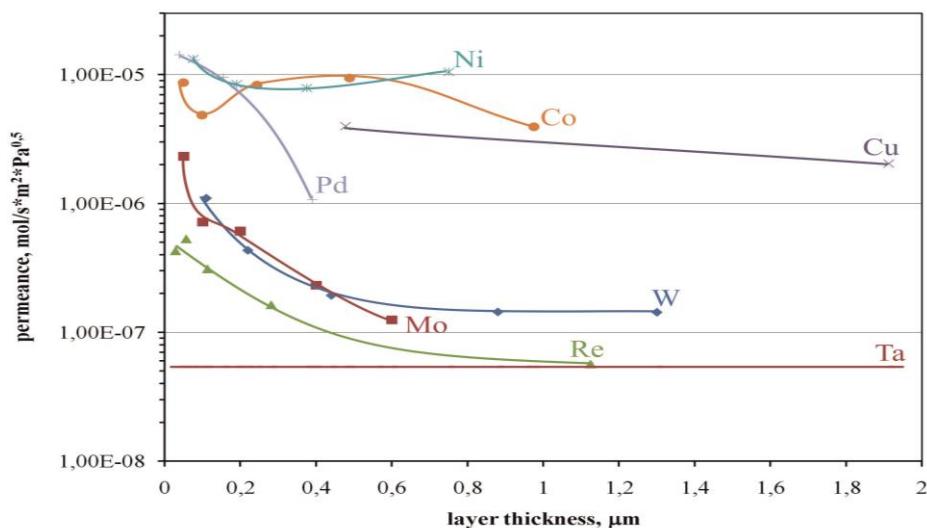
**Figure 8** Chipping and formation of microcracks in a 0.625  $\mu\text{m}$  Mo layer after the membrane testing

The experimental results obtained enable us to conclude that the deposition of metallic layers on the tantalum membrane surface allows to increase its hydrogen permeability (Figure 9). This parameter

is significantly influenced by both the layer material and its thickness. A decrease in its value with an increase in the layer thickness is explained with the hydrogen permeability value of the layer material [15]. However, such a significant effect of the coating material used on the membrane as a whole is explained primarily by the catalytic properties of the surface that determine the development of dissociative processes on the membrane surface in contact with a hydrogen-containing gas mixture. If we compare the hydrogen solubility in copper, nickel, and palladium at the experimental temperature, under the data given in [24], then the difference in the hydrogen permeability of membranes with a Pd and Cu layer with an identical thickness should be  $\sim 10$  times, and between membranes with Pd and Ni coating by at least 3 times in favor of palladium coating, and in terms of hydrogen permeability, this difference should be  $3.8 \cdot 10^{-3}$  и  $2.43 \cdot 10^{-2}$  respectively [15]. But in fact, with an equal film thickness, tantalum membranes with a palladium film demonstrate even lower hydrogen permeability. Thus, in the case of Pd - 0.078  $\mu\text{m}$  and Ni - 0.075  $\mu\text{m}$  films, the hydrogen permeability is  $12.9$  and  $13.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s*m*Pa}^{0.5}$ , and in the case of Pd films - 0.39  $\mu\text{m}$  and Cu-0.478  $\mu\text{m}$ , Co - 0.488  $\mu\text{m}$ :  $1.35$ ,  $4.0$ ,  $9.5a \cdot 10^{-6} \text{ mol/s*m}^2*\text{Pa}^{0.5}$  respectively. All this suggests that the hydrogen dissociation on the surface of nickel, cobalt and copper proceeds more intensively than on the palladium surface. Meanwhile, it cannot be

excluded that the reason for the results obtained can be a significant difference in the value of the

energy barrier during the transition of hydrogen atoms through the Ta/coating interface.



**Figure 9** Effect of the composition and thickness of the metallic layer on the tantalum membrane surface on the value of their peak hydrogen permeability

The low hydrogen permeability of Ta membranes with a Mo, W, and Re layer is primarily justified by the extremely poor hydrogen permeability of these metals, since there is a significant dependence of this parameter on the thickness of the films of these metals. Thus, the permeability coefficient of the W films was from  $1.1$  to  $32 \cdot 10^{-15}$  mol/s\*m\*Pa<sup>0.5</sup> after 24 hours at 400°C under the data of [25], meanwhile, this characteristic significantly increases with an increase in temperature due to an increase in the diffusion coefficient of hydrogen [26]. Molybdenum in comparison with tungsten is characterized by a higher hydrogen permeability  $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  mol/s\*m\*Pa<sup>0.5</sup>[15], however, it does not allow achieving higher hydrogen permeability of the tantalum membrane.

The decrease in the hydrogen permeability value observed in many experiments over time is explained by several reasons. First, the hydrogen concentration behind the membrane increases at the initial stage of diffusion, since this cavity that is not significant in volume ( $\sim 10$  cm<sup>3</sup>), is initially filled with argon. It causes a decrease in the difference in the partial pressures of hydrogen on the outer and inner surfaces of the membrane. Second, there is a gradual change in the properties of the outer and inner surfaces of the membrane that slows down the intensity of dissociative-associative processes at the hydrogen/membrane interface specified by a change in the membrane surface color, especially facing the inside of the unit chamber. Besides, a

probable reason is the oxygen diffusion to the surface of the tantalum membrane and the formation of an oxide film at the coating/tantalum membrane interface described in [27] but it requires additional researches.

A gradual decrease in the hydrogen permeability of membranes due to the formation of an oxide film on the coating surface in direct contact with the gas mixture is, in principle, possible when Mo and W coatings are used, while the Re, Ni, Cu, and Co lower oxides at these temperatures are reduced by hydrogen to the metallic state. Under the data of [28], even a small H<sub>2</sub>O content in hydrogen results in a significant decrease in this characteristic in molybdenum that is obviously associated with a decrease in catalytic activity on the surface due to the formation of oxides.

The duration of its operation until destruction increases with an increase in the metallic layer thickness on the membrane surface. Besides, the total operating time of membranes with a copper, nickel, and cobalt layer significantly exceeds the one that is observed for membranes with tungsten, rhenium, and molybdenum films. It is explained by the fact that the diffusion of hydrogen decreases with an increase in the layer thickness, and, as a consequence, the dilation of tantalum membranes decreases resulting in their destruction. The mechanism of increasing the operating time of tantalum membranes in the case of deposition of a layer of hydrogen highly conductive copper, nickel and cobalt can only be explained from the

standpoint of preventing the formation and propagation of cracks on the membrane surface deformed due to dilatation, since these metals retain a high level of plasticity when hydrogen is dissolved in them.

### Conclusions

Films of Re, W, Mo, Cu, Co and Ni metals deposited on the tantalum membrane surface from the side facing the hydrogen-containing gas mixture increase its hydrogen permeability. The effect degree of these metals increases from left to right in the specified row. The deposition of Cu, Co, and Ni films has an effect on the hydrogen permeability of tantalum membranes that is comparable to and superior to the deposition of a Pd film. It is explained by the high level of hydrogen permeability of these metals and the catalytic activity of their surface that results in intense hydrogen dissociation. With a thickness decrease of the metallic films, the value of the hydrogen permeability of the membranes naturally increases but it is obvious that this behavior is not linear.

Over time, the hydrogen permeability of membranes with Cu, Co, and Ni films decreases that is explained by the oxygen segregation at the membrane/film Ta interface, as well as by the processes on the membrane surface in contact with the gas mixture. The nature of these processes requires study, since at the hydrogen diffusion temperature, the lower oxides of these metals are

reduced by hydrogen. One of the probable reasons is defects in the structure of the deposited films, due to which active gases penetrate to the tantalum surface and interact with it.

It can be concluded based on the data obtained that it is promising to replace the palladium catalytic overcoat on the surface of membranes made of tantalum and its alloys with Cu, Co, Ni films and to use such membranes to extract hydrogen from gas mixtures without aggressive substances.

Considering the increase in the hydrogen permeability of tantalum membranes upon deposition of Re, W, Mo, Cu, Co, and Ni films, it is promising to test them as barrier layers separating the face layer from palladium.

**Conflicts of interest.** The author declares that there is no conflict of interest on behalf of all authors.

**Acknowledgements.** The work was performed under the grant of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan No. AP05130992 "Increase of the service life of composite hydrogen-permeable membranes based on niobium and tantalum". The equipment of the National Scientific Laboratory for Collective Use was used in the priority direction "Technologies for the hydrocarbon and mining and metallurgical sectors and related service industries" when the works were performed.

## Тантал негізіндегі асимметриялық мембраналардың сутегі өткізгіштігіне каталитикалық қабат құрамының әсері

<sup>1\*</sup> Паничкин А.В., <sup>1</sup> Кенжалиев Б.К., <sup>1</sup> Кенжеғұлов А.Қ., <sup>1</sup> Имбарова А.Т., <sup>1</sup> Кәрбоз Ж.Ә., <sup>2</sup> Шах А.

<sup>1</sup> Сәтбаев университеті, Металлургия және кен байту институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Техникалық және кәсіптік факультеті, Сұлтан Идрис атындағы білім беру университеті, 35900 Танджунг Малим, Перак Малайзия

\* Автордың электрондық поштасы: abpanichkin@mail.ru , a.panichkin@satbayev.university

### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада танталдың жұқалтырынан (фольгасынан) жасалған, қалындығы 40 мкм, бір жағы әр түрлі қалындықтағы метал қабыршығымен қапталған мембраналардың сутегі өткізгіштігін өлшеу нәтижелері көлтірілген. Өлшеу мембраналар 580-585°C 500 кПа артық қысым кезінде 1/5 катынасында техникалық таза аргон мен сутектің, газ қоспасымен жанасу кезінде жүргізілді. Тантал мембранасының сутегі құрамды газ қоспасы жағындағы бетіне жалатылған Mo, Re, W, Cu, Со және Ni металдарының қабыршықтары оның сутегі өткізгіштігін жогарылататыны анықталды. Осы металдардың әсер ету дәрежесі көрсетілген қатарда солдан онға қарай артады. Тантал мембраналарының сутегі өткізгіштігіне Cu, Со және Ni қабыршықтарын тұндыру әсер етеді. Мұны Pd қабыршығын жалатқанмен салыстыруға болады және одан да асып түседі. Бұл осы металдардың жоғары сутегі өткізгіштігімен және олардың беттінің каталитикалық белсенділігімен түсіндіріледі, нәтижесінде сутегінің қарқынды диссоциациясы жүреді. Металл қабыршықтарының қалындығы азайған сайын мембраналардың сутегі өткізгіштігінің шамасы заңды түрде артады, дегенмен бұл заңдылық сыйықтық емес. Уақыт өте келе Cu, Со және Ni қабыршықтары бар

мембраналардың сутегі өткізгіштігі тәмендейді, бұл Та мембрана / қабыршық бетіндегі оттегінің бөлінуімен, сондай-ақ мембрана бетіндегі газ қоспасымен жанасу процестерімен түсінірледі. Бұл процестердің табиғатын зерттеу қажет, өйткені бұл температурада осы металдардың тәменгі оксидтері сутегімен тотықызыданады.

**Түйін сөздер:** композициялық мембрана, тантал, металдық каталитикалық жабын, сутегі өткізгіштік, дилатация.

**Паничкин Александр Владимирович**

**Авторлар туралы ақпарат:**

- техника ғылымдарының кандидаты, Металлургия және кен байыту институты, Ұлттық ғылыми зертхана жетекшісі, Email: abpanichkin@mail.ru, ORCID идентификаторы: 0000-0002-2403-8949

- техника ғылымдарының докторы, Бас директор – Басқарма төрағасы, Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан. Email: bagdaulet\_k@satbayev.university, Orcid идентификаторы: 0000-0003-1474-8354

- PhD, Металлургия және кен байыту институты, металтану зертханасының ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан. Email: kazakh\_1403@mail.ru, ORCID идентификаторы: 0000-0001-7001-2654

- Металлургия және кен байыту институты, металтану зертханасының ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан. Email: akerke\_345@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-9366-314X

- Металлургия және кен байыту институты, металтану зертханасының инженері, Алматы, Қазақстан. Email: k.zhanar\_a@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-2538-8585

- профессор, Сұлтан Идрис атындағы білім беру университетінің техникалық және кәсіптік факультетінің докторы, 35900

Танджунг Малим, Малайзия, Перак. Email: armanshah@ftv.upsi.edu.my, ORCID идентификаторы: 0000-0002-4366-9156

**Кенжалиев Бағдәулет Кенжәліұлы**

**Кенжеғулов Айдар Қарағұлы**

**Имбарова Ақерке Талғатқызы**

**Кәрбоз Жанар Әділбекқызы**

**Шах Арман**

## Влияние состава каталитического слоя на водородопроницаемость ассиметричных мембран на основе тантала

**<sup>1\*</sup> Паничкин А.В., <sup>1</sup> Кенжалиев Б.К., <sup>1</sup> Кенжеғулов А.К., <sup>1</sup> Имбарова А.Т., <sup>1</sup> Карбоз Ж.А., <sup>2</sup> Шах А.**

<sup>1</sup> АО «Институт металлургии и обогащения» при НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Факультет технического и профессионального образования, Университет Султана Идриса, 35900 Танджунг Малим, Перак, Малайзия

\* Электронная почта автора: abpanichkin@mail.ru , a.panichkin@satbayev.university

### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты измерения водородопроницаемости мембран из фольги тантала толщиной 40 мкм, с одной стороны покрытых металлической пленкой различной толщины. Измерения проведены при контакте мембран с газовой смесью аргона и водорода технической чистоты в соотношении 1/5 при избыточном давлении 500 кПа при 580–585 °С. Показано, что пленки металлов Mo, Re, W, Cu, Co и Ni, нанесенные на поверхность танталовой мембранны со стороны, обращенной к водородсодержащей газовой смеси, повышают ее водородопроницаемость. Степень влияния этих металлов возрастает в указанном ряду слева на право. Влияние на водородопроницаемость мембран из тантала, сопоставимое с нанесением пленки Pd и превосходящее его, оказывает осаждение пленок Cu, Co и Ni. Это объясняется высоким уровнем водородопроницаемости этих металлов и каталитической активностью их поверхности, приводящей к интенсивной диссоциации водорода. С уменьшением толщины металлических пленок величина водородопроницаемости мембран закономерно растет, однако, очевидно, что эта закономерность не линейна. С течением времени водородопроницаемость мембран с пленками Cu, Co и Ni снижается, что объясняется сегрегацией кислорода на поверхности раздела Та мембрана / пленка, а также процессами на поверхности мембранны, контактирующей с газовой смесью. Природа этих процессов требует изучения, поскольку при этой температуре низшие оксиды этих металлов восстанавливаются водородом.

**Ключевые слова:** композиционная мембрана, тантал, металлическое каталитическое покрытие, водородопроницаемость, дилатация.

### Информация об авторах:

кандидат технических наук, заведующий Национальным научным Лаборатория Института металлургии и обогащения, E-mail: abpanichkin@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-2403-8949

**Паничкин Александр Владимирович**

<b>Кенжалиев Багдәулет Кенжәлиевич</b>	доктор технических наук, генеральный директор – председатель Правления Института металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан. Email: bagdaulet_k@satbayev.university, ORCID ID:0000-0003-1474-8354
<b>Кенжегулов Айдар Қараулович</b>	к.м.н., научный сотрудник лаборатории металловедения Института Металлургия и обогащение руд, Алматы, Казахстан. Email: kazakh_1403@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7001-2654
<b>Имбарова Акерке Талгатовна</b>	научный сотрудник лаборатории металловедения Института Металлургия и обогащение руд, Алматы, Казахстан. Email: akerke_345@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-9366-314X
<b>Карбоз Жанар Айлеккызы</b>	инженер лаборатории металловедения Института Металлургия и обогащение руд, Алматы, Казахстан. Email: k.zhanar.a@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-2538-8585
<b>Шах Арман</b>	профессор, доктор технического и профессионального факультета Образовательного университета Султана Идриса, 35900, Танджунг Малим, Перак, Малайзия. Email: armanshah@ftv.upsi.edu.my, ORCID ID: 0000-0002-4366-9156

**Cite this article as:** Panichkin A.V., Kenzhaliyev B.K., Kenzhegulov A.K., Imbarova A.T., Karboz Zh.A., Shah A. The effect of the catalytic layer composition on the hydrogen permeability of assymetric tantalum-based membranes]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2020. № 4 (315), pp. 82-95. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.40>

## Литература

- [1] Dolan M.D. (2010). Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. // *Journal of Membrane Science*. 362, 12–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.068>
- [2] Sarker S., Chandra D., Hirsche M. and over. (2016). Developments in the Ni–Nb–Zr amorphous alloy membranes. // *Applied physics A. Materials Science Processing*. P. 122-168. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9650-5>
- [3] Ding H. Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. (2013). Hydrogen permeable Nb-based amorphous alloys with high thermal stability. // *Materials Transactions*. 54 (8), 1330-1334. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201310>
- [4] Panichkin A.V., Derbisalin A. M., Mamayeva A. A., Dzhumabekov D. M., Imbarova A.T. (2017). Hydrogen permeability of membranes based on niobium and tantalum foils in the atmosphere of technical purity hydrogen. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 3, pp. 42-47. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [5] Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П., Алимов В.Н., Лившиц А.И. (2010). Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия. // *Журнал технической физики*. 80(1), 117-124.
- [6] Young S.J ., Chan H.L., Seong Y.K., Kwan Y.L., Chang W.Y., Suk W.N., Jonghee H. (2018). Characterization of a Pd/Ta composite membrane and its application to a large scale high-purity hydrogen separation from mixed gas. // *Separation and Purification Technology*. 200. 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.019>
- [7] Лившиц А.И., Ноткин М.Е., Алимов В.Н., Буснюк // Патент РФ 129416. 11.09.2012. Мембрана для выделения водорода из газовых смесей. А.О.
- [8] Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. (2007). Improvement of high temperature stability of Pd coating on Nb by intermediate layer comprising NbC and Nb<sub>2</sub>C. // *Journal of Alloys and Compounds*. 446 – 447, 539-542.
- [9] Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K.(2007). Improvement in high temperature stability of Pd coating on Nb by Nb<sub>2</sub>C intermediate layer. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 615-619. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.045>
- [10] Dye R.C., Snow R. // . Патент. США. 6,214,090. 10.04.2001. Thermally tolerant multilayer metal membrane.
- [11] Karthikeyan A., Martindale C., Martin S.W. (2004). Preparation and characterization of new proton conducting chalcogenide glasses. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 349, 215-222. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.145>
- [12] Nozaki T., Hatano Y. (2013). Hydrogen permeation through a Pd/Ta composite membrane with a HfN intermediate layer. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 38(27), P. 11983-11987. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.012>
- [13] Глазунов Г.П., Ажажа В.М., Андреев А.А., Барон Д.И., Волков Е.Д., Конотопский А.Л., Неклюдов И.М., Свинаренко А.П. (2007). Кинетика проникновения водорода в двухслойных диффузионных системах на основе циркония и палладия. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 6, 13-17.
- [14] Глазуно Г.П. (1995). Исследование влияния тонких металлических пленок на водородопроницаемость палладиевых мембран при низких давлениях. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия. Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники*. 1, 72-80.
- [15] Steward S. A. // Review of Hydrogen Isotope permeability Through Materials. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-53441. DE84 007362. Available from: National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, USA, 1984. <https://doi.org/10.2172/5277693>

- [16] Robert E. Buxbaum, Terry L. Marker. (1993). Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium. // *Journal of Membrane Science*. 85, 29-38. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85004-g](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85004-g)
- [17] Basile A. (2013). Handbook of Membrane Reactors 1st Edition. Reactor Types and Industrial Applications. Woodhead Publishing. 968.
- [18] Glazunov G.P., Volkov E.D., Hassanein A. (2000). Hydrogen behavior in bimetallic systems: permeation through thin metal films. // *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics* (5). 3. 102-104.
- [19] Panichkin A.V., Kenzhaliyev B.K., Derbisalin A.M., Mamayeva A.A., Dzhumabekov D.M. (2017). Hydrogen permeable membranes based on niobium foils coated with layer of tungsten and molybdenum in niobium solid solution characteristics research. // *2nd International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science*. 134, 38-41.
- [20] Cheol Y.K., Hong S.C., Gu Y., Kyoung W.P., Eric F. (2010). Hydrogen Permeation of Pd-Free V-Based Metallic Membranes for Hydrogen Separation and Purification // *Materials Science Forum*. 654-656, 2831-2834.
- [21] Yamaura S., Inoue A. (2010). Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>5</sub>Zr<sub>30</sub>Co<sub>5</sub> amorphous alloy // *Journal of Membrane Science*. 138-144.
- [22] Panichkin A.V., Derbissalin A.M., Imbarova A.T., Dzhumabekov D.M., Alibekov Zh. Zh. (2017). Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen performance of thin flat metallic membranes // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineral'dik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2, pp. 46-52. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [23] Rothenberger K.S., Howard B.H., Cugini A.V., Enick R.M., Bustamante F., Ciocco M.V., Morreale B.D., Buxbaum R.E. (2002). Hydrogen permeability of tantalum-based membrane materials at elevated temperature and pressure. // *Fuel Chemistry Division Preprints*. 47(2), 814-815.
- [24] Samhun Y., Ted S.O. (2011). Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. // *Journal of Membrane Science*. 375, 28-45.
- [25] Vincenc N., Janez K., Cristian L., Porosnicu C. (2014). Characterization of tungsten films and their hydrogen permeability. // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. 32(6):061511.
- [26] Keiichiro U.K., Katayama ., Fukada D.S. (2015). Hydrogen gas driven permeation through tungsten deposition layer formed by hydrogen plasma sputtering. // *Fusion Engineering and Design*. 98-99, 1341-1344.
- [27] Rothenberger K.S., Howard B.H., Killmeyer R.P., Cugini A.V., Enick R.M., Bustamante F., Ciocco M.V., Morreale B.D., Buxbaum R.E. (2003). Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures. // *Journal of Membrane Science*. 218, 19-37.
- [28] Tanabe T., Yamanishi Y., Imoto S. (1992). Hydrogen permeation and diffusion in molybdenum. // *Journal of Nuclear Materials*. 191-194, 439-443. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(09\)80083-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(09)80083-4)

## Reference

- [1] Dolan M.D. (2010). Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. // *Journal of Membrane Science*. 362, 12–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.068> (In Eng.).
- [2] Sarker S., Chandra D., Hirsche M. and over. (2016). Developments in the Ni–Nb–Zr amorphous alloy membranes. // *Applied physics A. Materials Science Processing*. P. 122-168. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9650-5> (In Eng.).
- [3] Ding H. Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. (2013). Hydrogen permeable Nb-based amorphous alloys with high thermal stability. // *Materials Transactions*. 54 (8), 1330-1334. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201310> (In Eng.).
- [4] Panichkin A.V., Derbisalin A. M., Mamayeva A. A., Dzhumabekov D. M., Imbarova A.T. (2017). Hydrogen permeability of membranes based on niobium and tantalum foils in the atmosphere of technical purity hydrogen. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineral'dik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 3, pp. 42-47. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (in Eng.).
- [5] Busnyuk A.O., Notkin M. E., Grigoriadi I.P., Alimov V. N., Livshits A.I. (2010). Termicheskaya degradatsiya palladiyevogo pokrytiya vodorodopronevymkh membran iz niobiya [Thermal degradation of the palladium coating of hydrogen permeable niobium membranes]. // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 80(1). 117-124. (in Rus.).
- [6] Young S.J ., Chan H.L., Seong Y.K., Kwan Y.L., Chang W.Y., Suk W.N., Jonghee H. (2018). Characterization of a Pd/Ta composite membrane and its application to a large scale high-purity hydrogen separation from mixed gas. // *Separation and Purification Technology*. 200. 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.019> (In Eng.).
- [7] Livshits A. I., Notkin M. E., Alimov V. N., Busnyuk // Patent RF 129416. 11.09.2012. *Membrana dlya vydeleniya vodoroda iz gazovykh smesey [Membrane for hydrogen recovery from gas mixtures]*. A.O. (in Rus.).
- [8] Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. (2007). Improvement of high temperature stability of Pd coating on Nb by intermediate layer comprising NbC and Nb<sub>2</sub>C. // *Journal of Alloys and Compounds*. 446 – 447, 539-542. (In Eng.).

- [9] Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. (2007). Improvement in high temperature stability of Pd coating on Nb by Nb<sub>2</sub>C intermediate layer. // International Journal of Hydrogen Energy. 32, 615-619. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.045> (In Eng.).
- [10] Dye R.C., Snow R. // Патент. США. 6,214,090. 10.04.2001. Thermally tolerant multilayer metal membrane. (In Eng.).
- [11] Karthikeyan A., Martindale C., Martin S.W. (2004). Preparation and characterization of new proton conducting chalcogenide glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids. 349, 215-222. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.145> (In Eng.).
- [12] Nozaki T., Hatano Y. (2013). Hydrogen permeation through a Pd/Ta composite membrane with a HfN intermediate layer. // International Journal of Hydrogen Energy. 38(27), P. 11983-11987. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.012> (In Eng.).
- [13] Glazunov G.P.. Azhazha V. M., Andreyev A.A., Baron D. I., Volkov E.D., Konotopskiy A.L., Neklyudov I. M., Svinarenko A. P. (2007). Kinetika proniknoveniya vodoroda v dvukhsloynykh diffuzionnykh sistemakh na osnove tsirkoniya i palladiya [Kinetics of hydrogen permeation in two-layer diffusion systems based on zirconium and palladium]. // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye. 6. 13-17. (in Rus).
- [14] Glazuno G.P. (1995). Issledovaniye vliyaniya tonkikh metallicheskikh plenok na vodorodopronitsayemost palladiyevykh membran pri nizkikh davleniyakh [Study of the effect of thin metal films on the hydrogen permeability of palladium membranes at low pressures]. // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya. Vakuum. chistyye metally. sverkhprovodniki. 1. 72-80. (in Rus).
- [15] Steward S. A. // Review of Hydrogen Isotope permeability Through Materials. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-53441. DE84 007362. Available from: National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, USA, 1984. <https://doi.org/10.2172/5277693> (In Eng.).
- [16] Robert E. Buxbaum, Terry L. Marker. (1993). Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium. // Journal of Membrane Science. 85, 29-38. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85004-g](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85004-g) (In Eng.).
- [17] Basile A. (2013). Handbook of Membrane Reactors 1st Edition. Reactor Types and Industrial Applications. Woodhead Publishing. 968. (In Eng.).
- [18] Glazunov G.P., Volkov E.D., Hassanein A. (2000). Hydrogen behavior in bimetallic systems: permeation through thin metal films. // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics (5). 3. 102-104. (In Eng.).
- [19] Panichkin A.V., Kenzhaliyev B.K., Derbisalin A.M., Mamayeva A.A., Dzhumabekov D.M. (2017). Hydrogen permeable membranes based on niobium foils coated with layer of tungsten and molybdenum in niobium solid solution characteristics research. // 2nd International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science. 134, 38-41. (In Eng.).
- [20] Cheol Y.K., Hong S.C., Gu Y., Kyoung W.P., Eric F. (2010). Hydrogen Permeation of Pd-Free V-Based Metallic Membranes for Hydrogen Separation and Purification // Materials Science Forum. 654-656, 2831-2834. (In Eng.).
- [21] Yamaura S., Inoue A. (2010). Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>5</sub>Zr<sub>30</sub>Co<sub>5</sub> amorphous alloy // Journal of Membrane Science. 138-144. (In Eng.).
- [22] Panichkin A.V., Derbissalin A.M., Imbarova A.T., Dzhumabekov D.M., Alibekov Zh.Zh. (2017). Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen performance of thin flat metallic membranes // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineral'dik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. 2, pp. 46-52. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (In Eng.).
- [23] Rothenberger K.S., Howard B.H., Cugini A.V., Enick R.M., Bustamante F., Ciocco M.V., Morreale B.D., Buxbaum R.E. (2002). Hydrogen permeability of tantalum-based membrane materials at elevated temperature and pressure. // Fuel Chemistry Division Preprints. 47(2), 814-815. (In Eng.).
- [24] Samhun Y., Ted S.O. (2011). Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. // Journal of Membrane Science. 375, 28–45. (In Eng.).
- [25] Vincenc N., Janez K., Cristian L., Porosnicu C. (2014). Characterization of tungsten films and their hydrogen permeability. // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films. 32(6):061511. (In Eng.).
- [26] Keiichiro U.K., Katayama ., Fukada D.S. (2015). Hydrogen gas driven permeation through tungsten deposition layer formed by hydrogen plasma sputtering. // Fusion Engineering and Design. 98–99, 1341-1344. (In Eng.).
- [27] Rothenberger K.S., Howard B.H., Killmeyer R.P., Cugini A.V., Enick R.M., Bustamante F., Ciocco M.V., Morreale B.D., Buxbaum R.E. (2003). Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures. // Journal of Membrane Science. 218, 19–37. (In Eng.).
- [28] Tanabe T., Yamanishi Y., Imoto S. (1992). Hydrogen permeation and diffusion in molybdenum. // Journal of Nuclear Materials. 191–194, 439–443. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(09\)80083-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(09)80083-4) (In Eng.).



УДК 533.9.004.14; 621.039.6

DOI: 10.31643/2020/6445.41



МРНТИ 44.31.29

## Плазмалық отын жүйесімен байытылған тәжірибелік цилиндр пеште көмірсүтекті отынның жануын есептеу кезінде үш өлшемді математикалық модельдеуді тексеру

<sup>2</sup>Мессерле В. Е., <sup>1</sup>Бөлегенова С. А., <sup>\*1</sup>Бодықбаева М.Қ., <sup>1</sup>Күйкабаева А. А.,

<sup>3</sup>Славинская Н., <sup>1</sup>Тастанбеков А. Қ.

<sup>1</sup> әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы ҚазҰ-дың эксперименттік және теориялық физика ФЗИ, Алматы, ҚР

<sup>3</sup> Германия атом энергетикасы агенттік университеті, Мюнхен, Германия

\* Корреспондент автордың электрондық поштасы: moldirbodykbaeva@gmail.com

### ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл жұмыста дәстүрлі және плазмамен белсендірілген жағдайлардағы қазандықтың жұмыс істеуі зерттелді. Жанармайдың электротермохимиялық дайындау (ЖЭТХД) және жану процестерінің физикалық механизмін түсініп, Cinar ICE бағдарламасының модельдеу мүмкіндігін тексеру үшін плазмалық отындық жүйемен (ПОЖ) жабдықталған, жылулық қуаты 3 МВт тәжірибелік пеште көмірдің жануына зерттеу жүргізілді. Жағуға алдын ала плазмалық дайындаудан өткен аэроқоспаның жану процесін зерттеу үшін жанармайдың плазма көзі орналасқан екі фазалы ағында термохимиялық алмасу кинетикасының механизмін бөлшектеп қарастыратын бір өлшемді Плазма-Көмір және пештің нақты геометриясы мен көмір бөлшектерінің жану процесінің кинетикасын үш өлшемді Cinar ICE компьютерлік бағдарламалары қолданылды. Есептеулер нәтижесінде ЖЭТХД процесіндегі газ бен бөлшектердің температурасының, жылдамдығының таралуы, газ фазасы қоспаларының концентрациясы, легрленген көмір қалдығындағы көміртегінің концентрация және газдану деңгейі анықталды. Жануды плазмалық белсендіру алаудың жылу техникалық сипаттамаларына, жанармайдың механикалық жанбай қалған қалдығына және пеш шығысындағы азот оксидінің концентрациясына әсер ететіндігі анықталды. Көмірдің жануын модельдеуде Cinar ICE бағдарламасын пайдалану арқылы процесті тиімді сипаттауға қол жеткізуге болатыны дәлелденді.

**Түйінді сөздер:** Плазмалық белсендіру, оттық, жану процесін модельдеу, отын жүйесі, көміртегі.

Мақала келді: 22 қараша 2020

Сараптамалық шолу: 29 қараша 2020

Қабылданды: 14 желтоқсан 2020

**Мессерле Владимир Ефремович**

**Авторлар тұралы ақпарат:**

T.ғ.д. әл-Фараби атындағы ҚазҰ-дың эксперименттік және теориялық физика ФЗИ профессоры, Алматы, Қазақстан. Email: ust@physic.kz; ORCID ID: 0000-0003-4281-1429

**Бөлегенова Салтанат Элиханқызы**

Ф.-м.ғ.д., әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университетінің профессоры, физика-техникалық факультеті, жылу физикасы және техникалық физика кафедрасы. Алматы, Қазақстан. Email: Saltanat.Boleganova@kaznu.kz. ORCID ID: 0000-0001-5001-7773

**Бодықбаева Мөлдір Қабденқызы**

Магистр, докторант, әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, физика-техникалық факультетті, жылу физикасы және техникалық физика кафедрасы. Алматы, Қазақстан. Email: moldirbodykbaeva@gmail.com ORCID ID: 0000-0002-1181-9797.

**Күйкабаева Айжан Аманғалиқызы**

PhD, әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, физика-техникалық факультетті, жылу физикасы және техникалық физика кафедрасы. Алматы, Қазақстан. Email: a.kuikabaeva@gmail.com ORCID ID: 0000-0002-0905-4422.

**Славинская Надежда**

PhD, Германия атом энергетикасы агенттік университетінің профессоры, Мюнхен, Германия. ORCID ID: 0000-0001-8682-2192. Email: Nadja.slavinskaya@dlr.de

**Тастанбеков Абзal Қайратұлы**

Магистр, докторант, әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, физика-техникалық факультетті, жылу физикасы және техникалық физика кафедрасы. Алматы, Қазақстан. Email: tastanbekov91@mail.ru ORCID ID: 0000-0002-8595-1395.

### Кіріспе

Көмірдің плазмалық технологиямен жетілдіріп, пайдалану

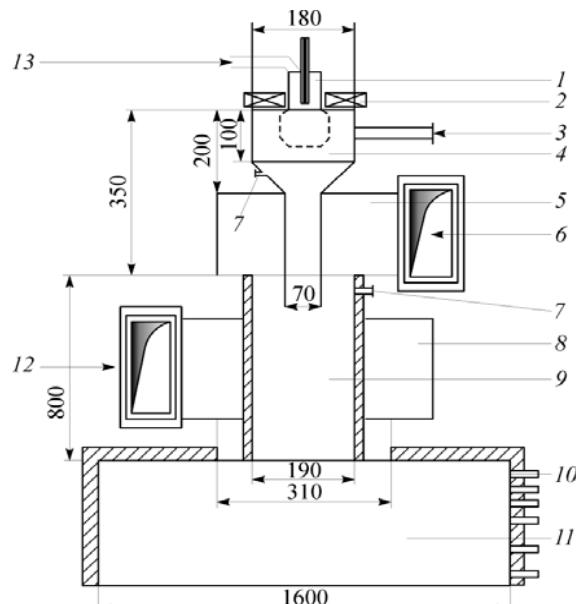
мүмкіндіктерін арттыру үшін осы процесті өте жақсы түсіндіретін физикалық модель негізіндегі математикалық модельдеу қажет. Көмірді плазмалық тұтату бойынша

және оны жоғары реакциялық екі қоспалы оттықпен біріктіріп жағу бойынша тәжірибелік мәндердің жоқтығы бұндай математикалық және физикалық модельдеулерді дайындауды қынданатады. Құрамында көміртегі бар материалдардың арасынан қатты отын түріне жататын көмірді жаңа технологияларды пайдаланып тиімділігін арттыру жұмыстары қолға алынуда. Құрамында көмірі бар шикізаттарға плазмалық технологияны пайдаланудың тиімділігі жоғары температуралық пайдаланылу мүмкіндігімен [1], қажетті өнімді алушын термиялық түрлену дәрежесінің жоғарылығымен [2] сипатталады. [3] зерттеу жұмысында көмірдің тиімді пайдаланылуының жаңа тәсілдерін, есептеге және модельдеу жолдарын көруге болады. Көмір энергия алынатын маңызды және көп қолданыс тауып отырған негізгі көздерінің қатарында. Элем бойынша электр энергиясының қырық пайыздан көп мөлшері көмірден алынады. Көмір пиролиздеу процестеріне, сұйылту процестеріне, күйдіру процесіне, газдандыру процесіне икемділігі жоғары әмбебап отын. Химия өнеркәсібінде көмірді шикізаттырдың қатарына жатқызады. Көмір қайталама өндеуден өткенде металлургияда қалдықты көмір, химиялық өнеркәсіпте шикізатты көмір түрінде, электрлік энергиясында булы көмір түрінде аз кездесетін элементтерді шығаруда және графит өндірісінде кеңінен қолданылады. Осында пайдаланылу мүмкіндіктеріне қарай мемлекетімізде көмірді қайта өндеу әдістерінің, жану процестеріндегі бөлінетін зиянды қалдықтарды азайту жолдары [4] жұмыста көрсетілгендей кең ауқымда зерттелуде. Жоғары реакциялық екі қоспалы оттықпен біріктіріп жағу ЖЭТХД және жану процесінің негізгі шамалары полей температура өрісін, конденсирленген газ текті және қоспалы құраушылардың концентрациясын, жылдамдығын білуді талап етеді. ЖЭТХД процесінде және қазандық пешіндегі жану процестерімен қатар жүретін күрделі физикалық және химиялық процестерді терең, нақты талдау үшін сандық модельдеу әдісін пайдалану

тиімді және ыңғайлы тәсіл болып табылады. Осы жасалынған жұмыста алдымызға бір өлшемді Плазма-Көмір және үш өлшемді Cinar ICE компьютерлік бағдарламалары арқылы қазандықтағы жану процестерін модельдеу мүмкіндігін зерттеу мақсаты қойылды.

## Тәжірибелік бөлім

Жанармайды электротермохимиялық дайындалап, жану процестерінің физикалық механизімін түсініп, Cinar ICE бағдарламасының модельдеу мүмкіндігін тексеру үшін 1-суреттегі плазмалық отындық жүйемен жабдықталған, жылулық қуаты 3 МВт тәжірибелік пеште көмірдің жануына зерттеу жүргізілді.



1-плазмотрон, 2-электромагнитті катушка, 3 - аэроқоспа, 4 – ЖЭТХД камерасы, 5- аэроқоспа беретін құрылғы, 6-аэроқоспа, 7 температура өлшеп, газ үлгісін алатын ойынша, 8-екінші ретті ауамен қамту құрылғысы, 9- жағу құралының ортаңғы тұтігі, 10 – газ үлгісін және қортқы көмір қалдығын алуға, температуралық өлшеуге арналған ойыншалар, 11-пеш камерасы, 12-екінші ретті ауа, 13-плазмо тудырушы ауа

**Сурет 1 – ЖЭТХД камераларын плазматронмен және құбынды көміртозаңмен сәйкестендіру сызбасы**

Қатты отынның пайдаланылу тиімділігін арттырып, қалдық мөлшері

мен ЖЭС жанармай балансындағы табиғи газды, зиянды газ тозанды қалдықтардың бөліну мөлшерін төмендетуге бағытталған ЖЭТХД негізделген көмір тұтатудың плазмалық технологиясы құрастырылды (1 сурет). ЖЭТХД ЖЭС-те ПОЖ пайдалануымен жүзеге асады. ЖЭТХД технологиясы электр доғал плазманы плазматронда 1 аэроқоспамен (көміршаң + алғашқы ая) 3 көмірдің ұшатын ұсақ бөлшектері пайда болғанға дейінгі және қорытқы көмір қалдығы аз-аzdan газдандырыла бастайтын температураға дейін қыздыруға негізделген.

Бастапқы көмірден 6 негізігі аэроқоспамен араласқанда алғашқы ауда қышқылданатын және шығыс жердегі ауаның термохимиялық дайындалуын қамтитын қауіп-қатері жоғары, екі қоспалы отын (ыстық газ+қорытқы қалдық) алынады. Алынған отын екінші ретті ая 12-мен араласқанда 11 қазандық пешінде қосымша отынды жақпастан өздігінен тұтанады. Тәжірибеде ылғалдылығы 1,3 пайыз, шығыстағы ұшатын ұсақ бөлшектері 14,7 пайыз, күлділігі 45,2 пайыз және жану жылуы 15 960 қДж/кг Екібастұздық тас көмірінің шаңы жандырылды. Көмірдің ұнтақ жұқалығы 12,5 пайыз. Яғни, бөлшектің орташа өлшемі 60 мкм.

### **Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау**

1,15 м ұзындықты ПОЖ көлеміндегі ЖЭТХД есептеу плазмотран қуаты 36 кВт, аэроқоспаның бастапқы температурасы 300 °C, ПОЖ арқылы ая мен көмір шығыны 600 және 410 кг/сағ шамаларында Плазма-Көмір бағдарламасымен жүргізілді. Есептеулерде аудағы және газдағы көміртегі диоксидінің мөлшері ескерілмей, ая 79 көлемдік пайызы азоттан, 21 көлемдік пайызы оттектен тұрады деп қолданылды.

Аэроқоспаның жану процесін алдын ала жануға плазмалық дайындауды теориялық зерттеуде жанармайдың плазма көзі орналасқан екі фазалы ағында термохимиялық алмасу кинетикасының механизмін бөлшектеп қарастыратын бір өлшемді Плазма-Көмір және пештің нақты геометриясы мен көмір бөлшектерінің жану процесінің

кинетикасын үш өлшемді жеңілдетілген кинетикалық сыйза алуға мүмкіндік беретін Cinar ICE екі компьютерлік бағдарлама пайдаланылды. Плазма-Көмір көмегімен ПОЖ-да өтетін процестер сандық зерттелсе, Cinar ICE көмегімен қауіп-қатері жоғары екі қоспалы отынды қоса жаққандағы қазандық пешінің жұмыс процесі модельденді.

Плазма-Көмір бағдарламасының мүмкіндігі қолданыстағы ПОЖ және плазмалық газдандырылғыштардағы тәжірибелерде алынған тәжірибелік мәліметтерді пайдаланып тексерілді [5, 6]. Cinar ICE бағдарламасы дәстүрлі пештердегі процестерді үшөлшемді есептеулер арқылы тексерілді [7, 8]. Бірақ осы бағдарламаны пайдаланып ПОЖ бар пештерді есепте жүргізу үшін, оны жобалау үшін Cinar ICE бағдарламасы плазмалық белсендірілген көмірдің жану процестерін есептеуде қолданылуын зерттеп алу керек.

Cinar ICE бағдарламасының мүмкіндігін тексеру үшін тәжірибелік пештің дәстүрлі және жануды плазмалық белсендірген екі жұмыс істеу режимі таңдалып алынды. Жануды плазмалық белсендіндіруге 36 кВт қуатпен жұмыс істейтін плазматрон алауын пайдалану арқылы қол жеткізілді. ПОЖ-да алынатын ЖЕО (жоғары реакциялы екіқоспалы оттық) шамалары Көмір-Плазма бағдарламасын қолданып есептелді. Олар Cinar ICE гидродинамиканың үшөлшемді бағдарламасын пайдаланумен орындалып, ПОЖ-бен қамтылған тәжірибелік пешті үш өлшемді есептеуге арналған бастапқы шамалар болды.

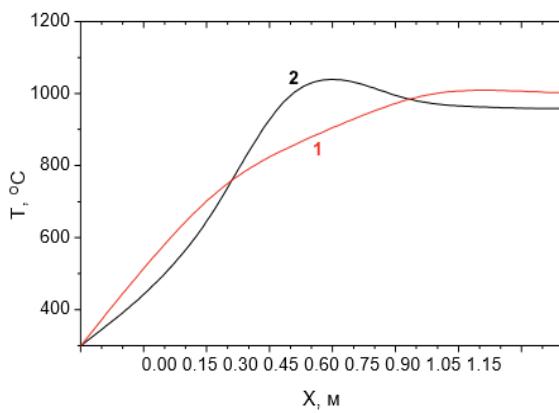
Сонымен қатар осы бағдарламамен қарапайым көміртозанды құйынды оттықпен жабдықталған пештегі көмірдің жану реті есептелді. Есептеу нәтижесінде ЖЭТХД келесі сипаттамалары алынды: Температура таралуы (2-сурет), газ және бөлшектер жылдамдығы (3-сурет), газ фазасының қоспа концентрациясы (4-сурет), қорытқы көмір қалдығындағы көміртегінің концентрациясы және газдану дәрежесі (5- сурет).

2 - суретте газ және көмір бөлшектерінің температурасы ПОЖ ұзындығы бойымен жоғарылайтыны көрініп тұр. Бастапқы аумақта яғни мән 0 мен 0,35 метр арасында болғанда көмір бөлшектерін қыздыратын

газ фазасы бар плазмалық көздің жылу алмасуы шамадан тыс жоғарылайды. 0,35 пен 0,8 м арасындағы аумақта көміртегінің қышқылдануы салдарынан және көмір бөлшектерінің бетіндегі жылу бөлінуіне сәйкес олардың температурасы  $1121^{\circ}\text{C}$  дейін өсіп, газдарда болатын температурадан 264 градусқа асып кетеді. Бұл құбылыстың нәтижесінде осы аумақтағы температура қисығының инверсиясы байқалады. 0,9 метр газ температурасы  $1015^{\circ}\text{C}$  максимум мәнге жетіп, ПОЖ шығысында азда  $1002^{\circ}\text{C}$  дейін төмендейді.

Бұл жағдайда газ температурасы бөлшектер температурасын 41 градусқа жоғарылатады. Ол бөлшетердің ПОЖ қабырғасынан сәулеленудің жылу берілуіне байланысты орындалатын құбылыс.

ПОЖ кірісіндегі газ және бөлшек жылдамдықтары (3-сурет) бірдей бола тұра ұзындықта байланысты өседі дежүйенің шығысында максимум мәндерге жетіп, сәйкесінше 33,8 және 33,2 м/с жылдамдықта ие болады. Газ жылдамдығы ПОЖ барлық ұзындығы бойымен бөлшек жылдамдығынан артығырақ болады. ПОЖ шығысындағы ағын жалдамдығы дәстүрлі шашқомірлі оттықтың шығысындағы аэроқоспа жылдамдығынан айтарлықтай артық болатынын атап өткен жөн.

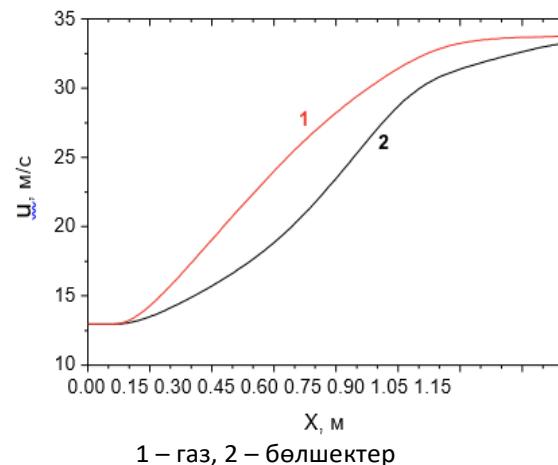


1 – газ, 2 – бөлшектер

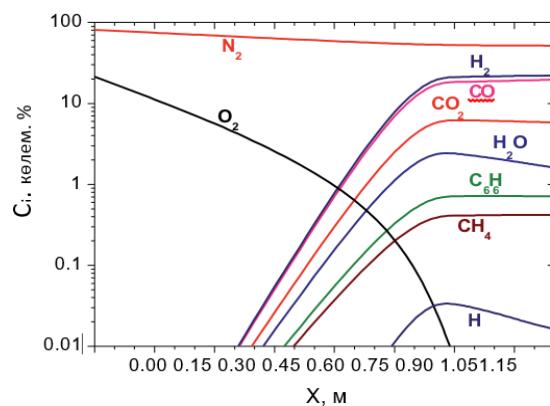
Сурет 2 – ПОЖ бойынша ЖЕО температурасының өзгеруі

4 және 5 суреттерден көмір бөлшектерін қыздырғанда қортқы көмір қалдығының газданумен қатар біруақытта көмірдің ұшатын ұсақ бөлшектерінің бөлінуі байқалады). Жүйенің шығысында жанғыш қоспалардың  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{H}$

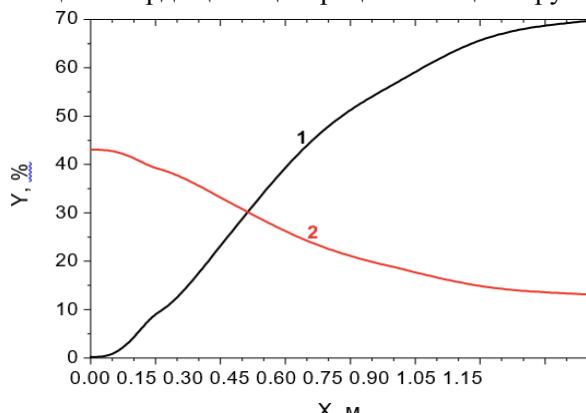
концентрациялары ПОЖ ұзындығы бойымен өсе отырып, 41,8 пайызды құрап өз максимумына жетеді.



Сурет 3 – ПОЖ ұзындығы бойынша ЖЕО жылдамдығының өзгеруі



Сурет 4 – ПОЖ ұзындығы бойымен газтекес қоспалардың концентрациясының өзгеруі



ПОЖ шығысындағы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  тотықтырғыштар концентрацияларының қосындысы 7,3 пайыздан аспайды. ПОЖ ұзындығы бойымен азот концентрациясы  $\text{N}_2$  79 пайыздан 50,8 пайызға төмендейді.

Қортқы көмір қалдығындағы көміртегі концентрациясы төмендейді де, көміртегін газдандыру деңгейі ПОЖ ұзындығы бойымен өсіп, шығыста 69,5 пайызды құрап пеш аумағында екінші ретті ауамен араласқанда қарқынды тұтанатын жоғары реакциялы екі қоспалы отын алуға мүмкіндік береді. Қортқы көмір қалдығының жану жылуы 7200 кДж/кг болады.

1 кестедегі ПОЖ шығысындағы алынған ЖЭТХД процесінің интегралдық сипаттамалары ЖЭТХД өнімдерінің жануын тәжірибелік пеште Cinar ICE бағдарламасын қолданып сандық модельдегендеге бастапқы мәліметтер ретінде пайдаланылды. Тәжірибелің пешті үшөлшемді есептеуде пайдаланылған қосымша бастапқы мәліметтер 2 кестеде келтірілді.

**Кесте 1 - ПОЖ шығысындағы ЖЭТХД өнімдерінің сипаттамалары [9]**

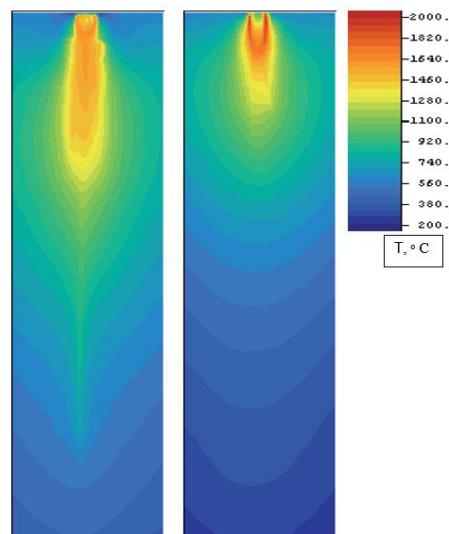
Газ фазасы құрамы, көлем %, кг/сағ						
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
21,6	19,2	0,4	0,7	5,8	1,6	50,8
Газ температурасы, °C						
1002				961		
Күл, кг/сағ				185,3		
C, кг/сағ				68,4		
Ағын жылдамдығы, м/с				33,8		

Оттықты Cinar ICE бағдарламасымен есептеу нәтижелері 6-8 суреттерде көрсетілген. 6 А, Б суретінде екі режимдегі температура өрістері көрнекі түрде көрсетілген. А суретінде оттықта көмірді дәстүрлі жағу, Б суретте аэро қоспаны алдын ала плазмалық белсендендіргендегі температура өрістері келтірілген. Көмірді дәстүрлі түрде жаққанда 1580°C максималды температуралы симметиялық алаудың температурасы.

1600°C шамасындағы жалпы ядросын тудырады. ПОЖ әсері жоғарыреакциялы, екіқоспалы отын алауының формасының өзгеруінен, алаудың ұзындығының азаюымен және температуралың 2015°C дейін өзгеруінен байқалады.

**Кесте 2 - пешті үшөлшемді есептеуге арналған бастапқы мәліметтер [10]**

Сипаттама	Дәстүрлі жағдай	ПОЖ жағдайы
Көмір шығыны, кг/сағ	410	410
Бірінші ретті ауа шығыны, кг/сағ	600	600
Пештегі ауаныңекінші ретті шығыны, кг/сағ	2322	2322
Бірінші ретті ауа температурасы, °C	300	300
Екінші ретті ауа температурасы, °C	300	300
ПОЖ-дан кейінгі қортқы қалдық шығыны, кг/сағ	-	253,7
ЖЭТХД газтекті өнімдердің шығыны, кг/сағ	-	761,6
Көмір тығыздығы, кг/м <sup>3</sup>	1200	1200
Есептеуші тор өлшемі	56X56X60	56X56X60



А – көмірдің дәстүрлі түрде жану режимі,  
Б – ПОЖ-бен белсендендірілген көмірді жағу режимі

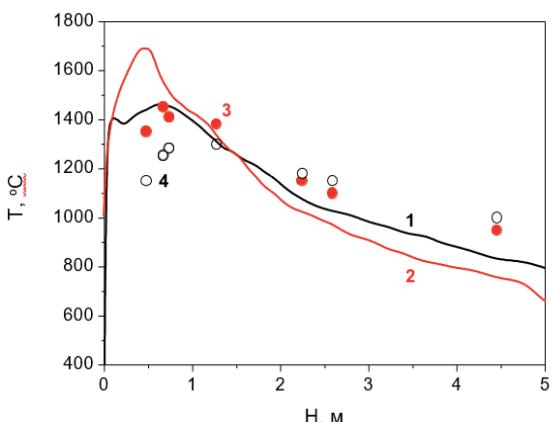
**Сурет 6 – Пештің бойлық орталық қимасының температура өрісі**

Бұл ерте тұтанумен және бастапқы көмірмен салыстырғанда жоғары реакциялық сипатқа болатын жоғары температуралы ЖЭТХД (1 кесте) өнімінің толық жанумен байланысты деп түсіндіруге болады.

### Есептік және тәжірибелік мәліметтердің салыстырылуы

7 суретten көрініп түрғандай тәжірибелік және есептік температуралық байланыс сапалы түрде үқсас және оттық 0,5 метр ара қашықтықта орналасқан аумақта

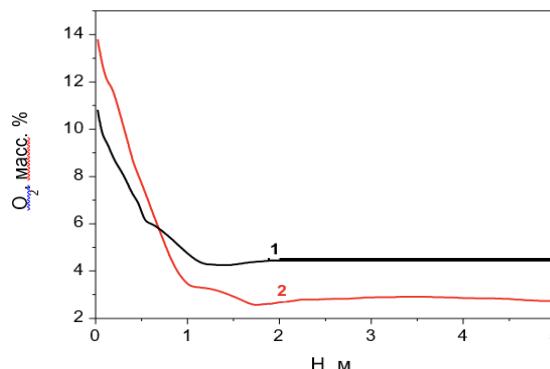
айтарлықтай максимумға жетеді. Дәстүрлі түрдегі жануда пештегі максималды температура деңгейі 0,13 метр ара қашықтықта белендендірілген ПОЖ оттығынан жоғары. Температура айырмасы 0,025 және 0,13 метр аралығында 164 градусқа жетеді. Ол ПОЖ пайдалану режимімен салыстырғанда дәстүрлі жағу кезінде жоғары концентрацияға және қосынды бетке ие көмір бөлшектерінің сәулелену белсенділігімен сипатталады. Соңғы жағдайда ПОЖ дан оттық кеңістікке ыстық газ берілген массасы бастапқы көмір шығынының 30 пайызынан аспайтын қортқы көмір қалдығынан тұратын екі қоспалы отын түседі. Бұл сәулелендіруші бөлшектердің қосынды бетінің үш мәрте төмендеуіне әкеледі. 0,13 метрден 0,6 метрге дейінгі аумақта плазмалық белсендендіру және дәстүрлі режимінде де температура деңгейі жоғары. 0,4 метрде ең жоғары айырмашылықбайқалады және 260 градус болады. Тәжірибеде белсендендірілген оттықтың жану температурасының ең жоғарғы мәні дәстүрлі түрде жағумен салыстырғанда 200 градусқа жоғары.



1 – көмірді дәстүрлі жағу, 2 – көмірді пеште ПОЖ-бен жағу, 3, 4 – пеште көмірді ПОЖ бен және ПОЖ-сыз жағудың тәжірибелік мәндері

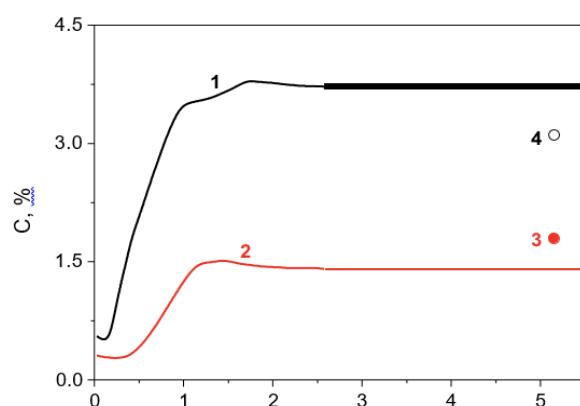
Сурет 7 – Пештің биіктігі бойымен жану өнімдерінің жоғары температураларының таралуы

Бірақ, температураларың максимумы ағыс бойымен кішкене төменге ығыстырылған және пештің 0,67 метр биіктігінде байқалады. Отынды плазмалық белсендендіру кезіндегі алау температурасының жоғарылығы оның 0,67 метр аумағында оттек концентрациясының бірден төмендеуімен дәлелденетін толығырақ жанумен түсіндіріледі (8 сурет).



1 – көмірді дәстүрлі жағу, 2 – көмірді ПОЖ-бен жағу

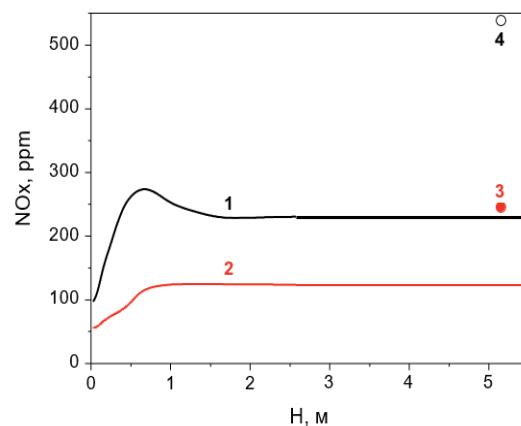
Сурет 8 – Оттегінің пеш биіктігі бойымен орта массалық таралу концентрациясы



1 – көмірді дәстүрлі жағу, 2 – көмірді пеште ПОЖ-бен жағу, 3, 4 – пеште көмірді ПОЖ бен және ПОЖ-сыз жағудың тәжірибелік мәндері

Сурет 9 – Пештің биіктігі бойымен жану өнімдерінде оттегі концентрация мәнінің орта мәндерінің таралуы

Отынның мехникалық жанбауын, көмірдің жану толықтығын сипаттайтын жанбай қалған көміртегінің концентрациясы пеш шығысында ( $H = 7,5$  м) ПОЖ қолданғандағы дәстүрлі жағумен салыстырғанда төрт есеге төмен (9 сурет).



1 – көмірді дәстүрлі жағу, 2 – көмірді пеште ПОЖ-бен жағу, 3, 4 – пеште көмірді ПОЖ бен және ПОЖ-сыз жағудың тәжірибелік мәндері

**Сурет 10-** Орта массалы концентрациясының пеш бойымен таралуы

Сонымен қатар, ПОЖ қатты отынның жану процесінің экологиялық сипаттамаларын жақсартатынын азот оксиді түріндегі қалдықтардың екі есеге тәмендеттінін 10 суреттен кере алымыз.

Осылайша, үш өлшемді есептеу бағдарламасы Cinar ICE тексеру үшін тәжірибелік пешті нақты зерттеу мәндері пайдаланылды [11, 12]. 7 суреттен пештің бастапқы аумағындағы температура қисығында инверсияның бар болуынан және сипаттаушы температуралық максимумдардан көрінетін есептік және тәжірибелік мәндердің сапалық сәйкестігін көрсетеді. Тәжірибеде де, есептеулерде де тәжірибелік пеш шығысындағы жану өнімдерінің температурасы дәстүрлі жану

### Қорытынды

Жұмыс нәтижесінде қазандықтың дәстүрлі жану режиміндегі көмірдің жану процестеріне және көмір жануын плазмалық белсендендіру жұмыстарына зерттеу жүргізді. Жағуды плазмалық белсендендіру алаудың жылутехникалық сипаттамаларына әсер етіп, отынның механикалық жанбауының тәмендетіп, пеш шығысындағы азот оксидінің концентрациясын азайтатыны анықталды.

Оттық кеңістігінде көмірді дәстүрлі жағуды жағу процесін плазмалық белсендендіру кезінде жүргізілген салыстырмалы сандық зерттеулер көмірдің жану процесінің сипаттаушы негізгі шамалар бойынша (температура, жанбаған көміртегі концентрациясы, жану өнімдеріндегі оттегі және азот оксиді) тәжірибелік және есептік мәндердің сапалық және сандық көрсеткіштер бойынша қанағаттанарлықтай сәйкестік деңгейін көрсетті. Жылулық қуаты 3 МВт тәжірибелік пештегі көмірдің ПОЖ арқылы және ПОЖ-сыз жануын Cinar ICE бағдарламасын тексеру бұл бағдарламалық жиынның ПОЖ арқылы

режимінде ПОЖ пайдаланылған жағдайдан жоғары екені байқалды. Жану өнімінің тәжірибелік және есептік температура мәндерінің пештің толық биіктігі бойынша айырмашылығы 20 пайыздан аспайды. Бұл айырмашылық Cinar ICE бағдарламасында жеңілдетілген кинетикалық сызба fast chemistry-дің қолданылуымен сипатталады. Қортқы қалдықтағы жанбаған көміртегі концентрациясы тәжірибелік пештің шығысында өлшенді (9 сурет).

Тәжірибелік пештің шығысындағы азот оксидінің концентрациясы (10 сурет) тәжірибеде және есептеуде көмірді дәстүрлі жағуға қарағанда плазмалық белсендендірілгенде тәмен болды. Азот оксиді концентрациясы мәнінің тәжірибемен есептеуде айтарлықтай айырмашылығының болуы (52-54%) Cinar ICE бағдарламасымен құрылған кинетикалық сызба нақтылауды талап ететіні көрінеді.

Өнеркәсіптік қазандықтардың есепеу мақсатында ПОЖ құрылымдық сызбасын алуға, ПОЖ жобалау үшін сенімді бастапқы мәліметтерді алуғда пайдаланылуының мүмкіндігін дәлелдейді.

### Конфликт

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

### Алғыс

Зерттеуге көмек берген әріптерге, Авторлар әріптері профессорлар Е.И. Карпенкоға, Б.Г. Трусовқа, Ф. Локвудқа, З. А. Мансуровқа, М. Гороховскиге, А.С. Аскароваға, А.П. Бурдуковқа, З. Янкоскиге, ғылым кандидаттары және философия докторлары А. Б. Устименкоға, О. А. Лаврищевке, Ю.Е. Карпенкоға, К.А. Умбеткалиевке, А.О. Нагибинге, инженерлер В.Г. Лукьященкоға, С.С. Тютебаевке, С.В. Лобыцинге, В.Н. Шевченкоға, И. Г. Степановке зерттеу жүргізудегі көмектері үшін, нәтижелерді талқылағандары үшін алғыс айтады.

## Verification of three-dimensional mathematical modeling when calculating the combustion of hydrocarbon fuel in an experimental cylindrical furnace enriched with a plasma fuel system

<sup>2</sup>**Messerle V.E., <sup>1</sup>Bolegenova S.A., <sup>\*1</sup>Bodykbaeva M.K.,**

<sup>1</sup>**Kuykabayeva A.A., <sup>1</sup>Slavinskaya N., <sup>1</sup>Tastanbekov**

<sup>1</sup>KazNU named after al-Farabi, Department of Thermophysics and Technical Physics, Almaty, KR

<sup>2</sup> SRI of experimental and theoretical physics KazNU named after al-Farabi

<sup>3</sup>German atomic Energy Agency, Muchen city, Germany

*\* Corresponding author email:* moldirbodykbaeva@gmail.com

### ABSTRACT

In this work, the operation of the boiler in traditional and plasma-activated conditions is investigated. To test the possibility of modeling the Cinar ICE program with an understanding of the physical mechanism of the processes of electrothermochemical fuel preparation (ETCF) and combustion, a study of coal combustion in an experimental furnace with a thermal power of 3 MW equipped with a plasma fuel system was carried out. To study the combustion process of an air mixture that had undergone preliminary plasma preparation for combustion, one-dimensional plasma-coal and three-dimensional computer programs Cinar ICE were used, which study in detail the mechanism of the kinetics of thermochemical exchange in a two-phase flow, where the plasma fuel source is located, and the exact geometry of the furnace, and the kinetics of the process combustion of coal particles. As a result of calculations, the distribution of temperature, velocity of gas and particles in the process of ETCPT, the concentration of gas-phase mixtures, the concentration of carbon and the degree of gas contamination in the remainder of alloyed coal were determined. It was found that the plasma activation of combustion affects the thermal characteristics of the Torch, the mechanical non-combustible fuel residue and the concentration of nitrogen oxide at the outlet from the furnace. It has been proven that when simulating coal combustion, it is possible to achieve an effective description of the process using the Cinar ICE program.

**Keywords:** Plasma activation, burner, combustion simulation, fuel system, carbon.

Received: 22 November 2020

Peer-reviewed: 29 November 2020

Accepted: 14 December 2020

**Messerle Vladimir Efremovich**

**Information about authors:**

d.t.n. professor, SRI of experimental and theoretical physics KazNU named after al-Farabi. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-4281-1429.. Email: ust@physic.kz

**Bolegenova Saltanat Alikhanovna**

d.f.-m.n. professor, Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, Department of Thermophysics and Technical Physics. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-5001-7773. Email: Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz

**Bodykbaeva Moldir Kabdenovna**

doctoral student, Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, Department of Thermophysics and Technical Physics. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-1181-9797. Email: moldirbodykbaeva@gmail.com

**Kuykabayeva Aizhan Amangaliyevna**

PhD, Senior teacher, Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, Department of Thermophysics and Technical Physics. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-0905-4422. Email: a.kuikabaeva@gmail.com

**Slavinskaya Nadezda**

PhD professor, German atomic Energy Agency, Muchen city, Germany. ORCID ID: 0000-0001-8682-2192. Email: Nadja.slavinskaya@dlr.de

**Tastanbekov Abzal Kairatovich –**

doctoral student, al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, Department of Thermophysics and Technical Physics. Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-8595-1395. Email: tastanbekov91@mail.ru

## Проверка трехмерного математического моделирования при расчете горения углеводородного топлива в экспериментальной цилиндрической печи, обогащенной системой плазменного топлива

<sup>2</sup>**Мессерле В. Е., <sup>1</sup>Болегенова С. А., <sup>\*1</sup>Бодыкбаева М.К., <sup>1</sup>Куйкабаева А. А.,**

<sup>3</sup>**Славинская Н., <sup>1</sup>Тастанбеков А. К.**

<sup>1</sup> КазНУ им.аль-Фараби, кафедра теплофизики и технической физики, Алматы, КР

<sup>2</sup> НИИ экспериментальной и теоретической физики (НИИ ЭТФ) КазНУ им. аль-Фараби

<sup>3</sup>Немецкое Агентство по Атомной энергетике, Германия.

*\* Электронная почта автора: e-mail: moldirbodykbaeva@gmail.com*

### АННОТАЦИЯ

В данной работе исследовано функционирование котла в традиционных и плазменно-активированных условиях. Для проверки возможности моделирования программы Cinar ICE с пониманием физического механизма процессов электротермохимической подготовки топлива (ЭТХП) и горения проведено исследование горения угля в экспериментальной печи тепловой мощностью 3 МВт, оснащенной плазменной

Статья поступила: 22 ноября 2020  
 Рецензирование: 29 ноября 2020  
 Принята в печать: 14 декабря 2020

топливной системой (по). Для изучения процесса горения аэросмеси, прошедшей предварительную плазменную подготовку к сжиганию, были использованы одномерные плазменно-угольные и трехмерные компьютерные программы Cinar ICE, детально изучающие механизм кинетики термохимического обмена в двухфазном потоке, где находится плазменный источник топлива, и точную геометрию печи, и кинетику процесса горения угольных частиц. В результате расчетов были определены распределение температуры, скорости газа и частиц в процессе ЭТХПТ, концентрация газофазных смесей, концентрация углерода и степень загазованности в остатке легированного угля. Установлено, что плазменная активация горения влияет на теплотехнические характеристики факела, механический несгораемый остаток топлива и концентрацию оксида азота на выходе из печи. Доказано, что при моделировании горения угля можно добиться эффективного описания процесса с помощью программы Cinar ICE.

**Ключевые слова:** Плазменная активация, горелка, моделирование процесса горения, топливная система, углерод.

**Информация об авторах:**

<b>Мессерле Владимир Ефремович</b>	д.т.н., профессор, НИИ экспериментальной и теоретической физики (НИИ ЭТФ) КазНУ им. аль-Фараби. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-4281-1429. Email: ust@physic.kz
<b>Болегенова Салтанат Алихановна</b>	д.ф.-м.н., профессор, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, физико-технический факультет, кафедра теплофизики и технической физики. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-5001-7773. Email: Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz
<b>Бодыкбаева Молдир Кабденовна</b>	Магистр, докторант, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, физико-технический факультет, кафедра теплофизики и технической физики. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-1181-9797. Email: moldirbodykbaeva@gmail.com
<b>Куйкабаева Айжан Амангалиевна</b>	PhD, старший преподаватель, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, физико-технический факультет, кафедра теплофизики и технической физики. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-0905-4422. Email: a.kuiikabaeva@gmail.com
<b>Славинская Надежда</b>	PhD, профессор, Немецкое Агентство по Атомной энергетике, Германия. ORCID ID: 0000-0001-8682-2192. Email: Nadja.slavinskaya@dlr.de
<b>Тастанбеков Абзал Кайратович</b>	Магистр, докторант, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет физико-технический, кафедра теплофизики и технической физики. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-8595-1395. Email: tastanbekov91@mail.ru

**Осы мақалаға сілтеме:** Мессерле В. Е., Болегенова С. А., Бодыкбаева М. К., Куйкабаева А. А., Славинская Н., Тастанбеков А. К. Плазмалық отын жүйесімен байытылған тәжірибелік цилиндр пеште көмірсүтекті отынның жануын есептеу кезінде үш өлшемді математикалық модельдеуді тексеру // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineralidik Shikisattardy Keshendi Paidalany. -2020. №4 (315), б. 96-105. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.41>

**Cite this article as:** Messerle V. E., Bolegenova S. A., Bodykbayeva M. K., Kuykabayeva A. A., Slavinskaya N., Tastanbekov A. K. Plazmaliq otin jüyesimен bayitilǵan täjiribelik cilindr peşte kömirswtekti otinnıñ janwın eseptew kezinde üç ölçemdi matematikalıq modeldewdi tekseru [Verification of three-dimensional mathematical modeling when calculating the combustion of hydrocarbon fuel in an experimental cylindrical furnace enriched with a plasma fuel system]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineralidik Shikisattardy Keshendi Paidalany. - 2020. №43 (315), pp. 96-105. (In Kazakh.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.41>

## Әдебиеттер

- [1] Steinberg M. Conversion of fossil and biomass fuels to electric power and transportation fuels by high efficiency integrated plasma fuel cell energy cycle. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. V. 31. N.3. – P. 405-411. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.08.007>
- [2] Oso A., Williams O., Oluwatosin G. A., Growth O. Performance, nutrient digestibility, metabolizable energy, and intestinal morphology of growing turkeys fed diet supplemented with arginine. // Livestock Science. - 2017. V. 198. N.6. - P. 24-30. <http://doi.org/10.1016/j.livsci.2017.01.018>
- [3] Messerle E., Ustimenko B. Plasma-Aided Coal Ignition and Combustion. // Modeling and Full-Scale Trials. IEEE Transactions On Plasma Science. – 2014. V. 42. N.12. P. 3716-3721. <http://doi.org/10.1109/TPS.2014.2345871>
- [4] Аскарова А.С., Болегенова С.А., Бекетаева М.Т. Формирование вредных пылегазовых компонентов в процессе горения. // Известия НАН РК. Серия физико-математическая. – 2015. – №1(299). – С. 32-38.
- [5] Сакипов З.Б., Мессерле В.Е., Ибраев Ш.Ш. Электротермохимическая подготовка углей к сжиганию. - Алматы: Гылым (Наука), 1993. - 259 с.
- [6] Kalinenko, R. A., Kuznetsov, A. P., Levitsky, A. A., Messerle, V. E., Mirokhin, Y. A., Polak, L. S., ... Ustimenko, A. B. (1993). Pulverized coal plasma gasification. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 13(1), 141–167. <https://doi.org/10.1007/bf01447176>
- [7] Abbas T., Costen P. G. Lockwood F. C. Solid Fuel Utilisation: From Coal to Biomass. - Combustion Institute: Pittsburgh, 1996. – 304 p.
- [8] Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Аскарова А.С., Нагибин А.О. Горение пылеугольного факела в топке с плазменно-топливной системой. // Теплофизика и аэромеханика. -2010. -Т. 17. N3.-C.467-476.
- [9] Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля. // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2012. - N4 (68). – С. 107-113.

- [10] Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив. // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2012. - Т. 55. Вып. 4. - С. 30-34.
- [11] Балихин А. В. О состоянии и перспективах развития методов переработки отработавшего ядерного топлива. Обзор // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. № 1. 2018. Стр. 71-87. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [1] Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G. Ustimenko A.B. Plasma Technologies for Solid Fuels. // Experiment and Theory. Journal of the Energy Institute. – 2005. – V 78. N 4. – P. 57-171

## Reference

- [1] Steinberg M. Conversion of fossil and biomass fuels to electric power and transportation fuels by high efficiency integrated plasma fuel cell energy cycle. International Journal of Hydrogen Energy. 2005. 31. 3. 405-411. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.08.007> (in Eng.)
- [2] Oso A., Williams O., Oluwatosin G. A., Growth O. Performance, nutrient digestibility, metabolizable energy, and intestinal morphology of growing turkeys fed diet supplemented with arginine. Livestock Science. 2017. 198. 6. 24-30. <http://doi.org/10.1016/j.livsci.2017.01.018> (in Eng.)
- [3] Messerle E., Ustimenko B. Plasma-Aided Coal Ignition and Combustion. Modeling and Full-Scale Trials. IEEE Transactions On Plasma Science. 2014. 42. 12. 3716-3721. <http://doi.org/10.1109/TPS.2014.2345871> (in Eng.)
- [4] Askarova A. S., Bolegenova S.A., Beketayeva M.T. Formirovaniye vrednykh pylegazovykh komponentov v protsesse gorenija [Formation of harmful dust and gas components in the combustion process]. Izvestiya NAN RK = Seriya fiziko-matematicheskaya. 2015. 1(299). 32-38 (in Russ.).
- [5] Sakipov Z. B., Messerle V. E., Ibrayev Sh.Sh. Elektrotermokhimicheskaya podgotovka ugley k szhiganiyu [Electrochemical preparation of coals for combustion]. Almaty: Gylym (Nauka). 1993, 259 (in Russ.).
- [6] Kalinenko, R. A., Kuznetsov, A. P., Levitsky, A. A., Messerle, V. E., Mirokhin, Y. A., Polak, L. S., ... Ustimenko, A. B. (1993). Pulverized coal plasma gasification. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 13(1), 141–167. <https://doi.org/10.1007/bf01447176> (in Eng.)
- [7] Abbas T. Costen P. G. Lockwood F. C. Solid Fuel Utilisation: From Coal to Biomass. Pittsburgh: Combustion Institute. 1996, 304 (in Eng.)
- [8] Messerle V. E., Ustimenko A.B., Askarova A. S., Nagibin A. O. Gorenije pyleugolnogo fakela v topke c plazmenno-toplivnoy sistemoy [Combustion of a pulverized coal torch in a furnace with a plasma-fuel system]. Teplofizika i aeromekhanika. 2010. 17. 3, 467-476 (in Russ.).
- [9] Messerle V. E., Ustimenko A. B. Radiatsionno-plazmennaya tekhnologiya pererabotki uglya [Radiation-plasma technology of coal processing]. Vestnik KazNU = Seriya khimicheskaya. 2012. 4 (68), 107-113 (in Russ.).
- [10] Messerle V.E.. Ustimenko A.B. Plazmokhimicheskiye tekhnologii pererabotki topliv [Plasma-chemical technologies for fuel processing]. Izvestiya vuzov = Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2012. 55. 4, 30-34 (in Russ.).
- [11] Balikhin A. V. O sostoyanii i perspektivakh razvitiya metodov pererabotki otrabotavshego yadernogo topliva. Obzor [On the state and prospects of development of methods for processing spent nuclear fuel. Review] // Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. No. 1. 2018. p. 71-87. <https://doi.org/10.31643/2018/166445> (In Russ.)
- [12] Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G. Ustimenko A.B. Plasma Technologies for Solid Fuels. Experiment and Theory. Journal of the Energy Institute. 2005. 78. 4, 57-171 (in Eng.)

## МАЗМУНЫ

<i>Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Юлусов С.Б., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.</i> КҮЙДІРЛГЕН ҚАРА СЛАНЕЦТІК КЕНДЕРДІ ШАЙМАЛАУ ПРОЦЕСТЕРИН ЗЕРТТЕУ .....	5
<i>Загородня A. Н., Шарипова A. С., Линник K. A., Рузахунова Г. С.</i> БАЛҚАШ МЫС ЗАУЫТЫНЫң КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЦЕХЫНДАҒЫ ШЛАМНАН СЕЛЕН КОНЦЕНТРАТЫН ЖӘНЕ ОНДАҒЫ ЕРІТІНДІДЕН СЕЛЕНДІ БӨЛІП АЛУ.....	11
<i>Буктуков Н. С, Гуменников Е. С., Асанов А.А., Машатаева Г. А.</i> КЕНЖАРЛАРДЫҢ СУЛАНҒАН ЖАҒДАЙЫНДА ЖОҒАРЫДАН ТӨМЕНГЕ ҚАРАЙ КӨЛБЕУ ҚАЗБАЛАРМЕН КЕН ДЕНЕЛЕРІН АШУ ПРОБЛЕМАЛАРЫНЫң ЖАҢА ШЕШІМДЕРІ .....	25
<i>Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б.</i> ЖОҒАРЫ КҮЛДІ КӨМІРДІ ЖАҒУ КЕЗІНДЕ ЭЛЕКТР СТАНЦИЯЛАРЫНЫң ҚАЗАНДЫҚТАРЫНЫң ҚАЛДЫҚ ГАЗДАРЫНДАҒЫ КӨМІРҚЫШҚЫЛ ГАЗЫН ПАЙДАЛАНУ МӘСЕЛЕСІ ТУРАЛЫ .....	33
<i>Балтиева А. А., Раскалиев А.С., Самсоненко А.И., Шамганова Л.С., Фан Х.</i> АШЫҚ ТАУ-КЕН ЖҰМЫСТАРЫ ЖАҒДАЙЫНДА ЖОҒАРЫ ДӘЛДІКТІ ЖЕРСЕРІКТІК ЖАЙФАСТАРЫРУ ЖҮЙЕСІНІң БАҒДАРЛАМАЛЫҚ-ТЕХНИКАЛЫҚ КЕШЕНИН ӘЗІРЛЕУ .....	42
<i>Ниценко А. В., Бурабаева Н.М., Түлеутай Ф.Х., Сейсембаев Р. С., Линник К. А., Азлан М. Н.</i> ҚҰРАМЫНДА ТЕЛЛУР БАР ӨНДІРІСТІК ӨНІМНІң ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ .....	49
<i>Байсанова А.М., Шабанов Е.Ж., Григорович К.В.</i> АЛЮМОСИЛИКОХРОМДЫ ЖАҢА КЕШЕНДІ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШТЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, ТАЗАРТЫЛҒАН ФЕРРОХРОМДЫ БАЛҚЫТУДЫҢ МАТЕРИАЛДЫҚ ЖӘНЕ ЖЫЛУ БАЛАНСЫН ЕСЕПТЕУ .....	57
<i>Сариеv O. P., Досекенов M. C., Келаманов B. C., Әбдірашит A. M.</i> ЖОҒАРЫ НЕГІЗДІ ҚОЖДАРДА ЖОҒАРЫ КӨМІРТЕКТІ ФЕРРОМАРГАНЕЦТІ БАЛҚЫТУ .....	63
<i>A.Б. Ахметов, И. Н. Рахимбекова, С.Н. Шарқаев, А.Э. Ильясов</i> КОКСТЕУ ПРОЦЕСІНІң ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІНІң «АРСЕЛОМІТТАЛ ТЕМІРТАУ» АҚ КОКС ПЕШТЕРІНДЕ АЛЫНАТЫН ТАСКӨМІР ШАЙЫРЫНЫң САПАСЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ .....	74
<i>Паничин A.В., Кенжалиев Б.К., Кенжегұлов А.К., Имбарова А.Т., Кәрбоз Ж.Ә., Шах A.</i> ТАНТАЛ НЕГІЗІНДЕГІ АСИММЕТРИЯЛЫҚ МЕМБРАНАЛАРДЫң СУТЕГІ ӨТКІЗГІШТІГІНЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАБАТ ҚҰРАМЫНЫң ӘСЕРІ .....	82
<i>Мессерле B. Е., Бөлекенова С. А., Бодықбаева М.К., Куйкабаева А. А., Славинская Н., Тастанбеков А. К.</i> ПЛАЗМАЛЫҚ ОТЫН ЖҮЙЕСІМЕН БАЙЫТЫЛҒАН ТӘЖІРИБЕЛІК ЦИЛИНДР ПЕШТЕ КӨМІРСУТЕКТІ ОТЫННЫң ЖАНУЫН ЕСЕПТЕУ КЕЗІНДЕ УШ ӨЛШЕМДІ МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУДІ ТЕКСЕРУ .....	96

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Хабиев А.Т., Байгенженов О.С., Юлусов С.Б., Акбаров М.С., Сыдыканов М.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОБОЖЖЕННОЙ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОЙ РУДЫ.....	5
<i>Загородня А. Н., Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ШЛАМА СЕРНОКИСЛОТНОГО ЦЕХА БАЛХАШСКОГО МЕДНОГО ЗАВОДА СЕЛЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ НЕГО СЕЛЕНА В РАСТВОР .....	11
<i>Буктуков Н. С, Гуменников Е.С., Асанов А.А., Машатаева Г. А.</i> НОВЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ВСКРЫТИЯ РУДНЫХ ТЕЛ НАКЛОННЫМИ ВЫРАБОТКАМИ СВЕРХУ ВНИЗ В УСЛОВИЯХ ОБВОДНЁННОСТИ ЗАБОЕВ ....	25
<i>Диханбаев Б. И., Диханбаев А. Б.</i> К ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ КОТЛОВ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ПРИ СЖИГАНИИ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ ...	33
<i>Балтиева А. А., Раскалиев А.С., Самсоненко А.И., Шамганова Л.С., Фан Х.</i> РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНО-ТЕХНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ ВЫСОКОТОЧНОГО СПУТНИКОВОГО ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ОТКРЫТЫХ ГОРНЫХ РАБОТ .....	42
<i>Ниценко А. В., Бурабаева Н.М., Тулеутай Ф.Х., Сейсембаев Р. С., Линник К. А., Азлан М. Н.</i> ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩЕГО ПРОМПРОДУКТА .....	49
<i>Байсанова А.М., Шабанов Е.Ж., Григорович К.В.</i> РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА ПЛАВКИ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ АЛЮМОСИЛИКОХРОМА .....	57
<i>Сариеv O. P., Досекенов M. C., Келаманов B. C., Абдирашит A. M.</i> ВЫПЛАВКА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА НА ВЫСОКООСНОВНЫХ ШЛАКАХ .....	63
<i>A.Б. Ахметов, И. Н. Рахимбекова, С.Н. Шаркаев, А.Э. Ильясов</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ НА КАЧЕСТВО КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ, ПОЛУЧАЕМОЙ В КОКСОВЫХ ПЕЧАХ АО «АРСЕЛОРМИНТАЛ ТЕМИРТАУ» .....	74
<i>Паничин А.В., Кенжалиев Б.К., Кенжегулов А.К., Имбарова А.Т., Карбоз Ж.А., Шах А.</i> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ АССИМЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ТАНТАЛА .....	82
<i>Мессерле B. E., Болегенова С. А., Бодыкбаева М.К., Куйкабаева А. А., Славинская Н., Тастанбеков А. К.</i> ПРОВЕРКА ТРЕХМЕРНОГО МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ РАСЧЕТЕ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ, ОБОГАЩЕННОЙ СИСТЕМОЙ ПЛАЗМЕННОГО ТОПЛИВА .....	96

## CONTENTS

<i>Khabiyev A. T., Baigenzhenov O. S., Yulusssov S. B., Akbarov M. S., Sydykanov M. M.</i> STUDY OF LEACHING PROCESSES OF SINTERED BLACK SHALE ORE .....	5
<i>Zagorodnyaya A. N., Sharipova A. S., Linnik X. A., Ruzakhunova G. S.</i> OBTAINING SELENIUM CONCENTRATE FROM THE SLIME OF THE SULFURIC ACID WORKSHOP OF THE BALKHASH COPPER PLANT AND EXTRACTING SELENIUM FROM IT INTO SOLUTION .....	11
<i>Buktukov N.S., Gumennikov E. S., Asanov A.A., Mashataeva G. A.</i> NEW SOLUTIONS TO THE PROBLEMS OF STRIPPING OF ORE BODIES USING INCLINED WORKINGS DRIVEN DOWNWARD IN CONDITIONS OF INCREASED WATER CUT .....	25
<i>Dikhanbaev B. I., Dikhanbaev A. B.</i> ON THE PROBLEM OF UTILIZATION OF CARBON DIOXIDE IN WASTE GASES OF POWER PLANT BOILERS WHEN BURNING HIGH-ASH COALS .....	33
<i>Baltiyeva A. A., Raskaliyaev A. S., Samsonenko A. I., Shamganova L. S., Fan H.</i> DEVELOPMENT OF THE SOFTWARE AND TECHNICAL COMPLEX OF THE HIGH- PRECISION SATELLITE POSITIONING SYSTEM IN THE CONDITIONS OF OPEN PIT MINING PROCESSES .....	42
<i>Nitsenko A. V., Burabaeva N. M., Tuleutay F. Kh., Seisembaev R. S., Linnik K. A., Azlan M. N.</i> STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF TELLURIUM- CONTAINING MIDLINGS .....	49
<i>Baisanova A.M., Shabanov Ye.Zh., Grigorovich K.V.</i> CALCULATION OF MATERIAL AND HEAT BALANCE OF MELTING REFINED FERROCHROME USING THE NEW COMPLEX REDUCING AGENT OF ALUMINOSILICOCHROME .....	57
<i>Sariev O. R., Dossekenov M. S., Kelamanov B. S., Abdirashit A.M.</i> HIGH-CARBON FERROMANGANESE SMELTING ON HIGH-BASE SLAGS .....	63
<i>A. B. Akhmetov, I. N. Rakimbekova, S. N. Sharkaev, A. E. Ilyasov</i> STUDY OF THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE COOKING PROCESS ON THE QUALITY OF COAL TAR PRODUCED IN COM OVENS “ARCELORMITTAL TEMIRTAU” J .....	74
<i>Panichkin A.V., Kenzhaliyev B.K., Kenzhegulov A.K., Imbarova A.T., Karboz Zh.A., Shah A.</i> THE EFFECT OF THE CATALYTIC LAYER COMPOSITION ON THE HYDROGEN PERMEABILITY OF ASSYMETRIC TANTALUM-BASED MEMBRANES .....	82
<i>Messerle V.E., Bolegenova S.A., Bodykbayeva M.K., Kuykabayeva A.A., Slavinskaya N., Tastanbekov A.K</i> VERIFICATION OF THREE-DIMENSIONAL MATHEMATICAL MODELING WHEN CALCULATING THE COMBUSTION OF HYDROCARBON FUEL IN AN EXPERIMENTAL CYLINDRICAL FURNACE ENRICHED WITH A PLASMA FUEL SYSTEM .....	96

Технические редакторы:  
*Г.К. Касымова, Т. И. Коожеметов, Ж. А. Карбоз*

Верстка на компьютере:  
*Артықбаев Н. Ж.*

Дизайнер:  
*Артықбаев Н. Ж.*

Подписано в печать 15.12.2020 г.