

В. М. ШЕВКО, Г. Е. КАРАТАЕВА, А. Д. БАДИКОВА\*, Д. Д. АМАНОВ, М. А. ТУЛЕЕВ

Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова,  
Шымкент, Казахстан, \*e-mail: sunstroke\_91@mail.ru

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И УГЛЕРОДА НА ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОСПЛАВА И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ БАЗАЛЬТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДУБЕРСАЙ

Received: 29 May 2018 / Peer reviewed: 20 July 2018 / Accepted: 1 August 2018

**Резюме.** В статье приводятся результаты исследований термодинамического моделирования получения ферросплава и карбида кальция из базальтов месторождения Дуберсай. Исследования проводились с использованием программного комплекса HSC-5.1, на основе принципа минимума энергии Гиббса. Определялось влияние температуры (от 500 до 2500 °С) и количества углерода (от 40 до 60 % от массы базальта) в системе базальт–Fe–nC. Установлено, что силициды железа образуются при  $T \geq 1300$  °С, Si – при  $T \geq 1400$  °С, CaSi и Al – при  $T > 1700$  °С и CaC<sub>2</sub> – при  $T \geq 1800$  °С. Увеличение количества углерода от 40 до 60 % от массы базальта позволяет повысить степень распределения Si в сплав до 94 %, кальция в CaC<sub>2</sub> до 62,3 %, алюминия в сплав до 93,9 %. Повышение количества углерода позволяет увеличить концентрацию кремния в сплаве до 55 % (при 1800 °С), алюминия до 17 % (при 2000 °С) и литраж карбида кальция до 350 дм<sup>3</sup>/кг. Методом рототабельного планирования второго порядка найдены уравнения регрессий влияния температуры и количества углерода на равновесное распределение кремния, алюминия и кальция между ферросплавом и карбидом кальция. На основании этих уравнений определено, что в температурной области 1956-1996 °С из базальта месторождения Дуберсай при степени извлечения кремния и алюминия в сплав соответственно на 91-91,4 % и 63 - 75,1 %, кальция в CaC<sub>2</sub> на 60-60,7 % формируется ферросплав с содержанием  $\sum Si$  и Al 60,8-65,4 % (в том числе 12-15 % Si) и карбид кальция с литражом 250-300 дм<sup>3</sup>/кг. Образующийся ферросплав по содержанию кремния и алюминия можно отнести к комплексному ферросплаву – ферросиликоалюминию, а карбид кальция – к промышленному продукту от 3 и до высшей сортности.

**Ключевые слова:** базальты, термодинамическое моделирование, температура, углерод, ферросплав, карбид кальция

**Введение.** Современное производство карбида кальция из извести и кокса относится к энергоемкому процессу, который характеризуется расходом 2900-3300 кВт·ч на 1 т. карбида [1]. Совместное получение в одной электропечи карбида кальция и какого-либо другого продукта (например, ферросплава), позволит уменьшить расход электрической энергии за счет сокращения тепловых и электрических потерь. Для реализации этой технологии необходимо сырьё, содержащее не только CaO, но и другие оксиды (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), из которых производят ферросплавы. К категориям такого сырья относятся магматические горные породы – базальты, содержащие, %: 42-55,6 SiO<sub>2</sub>, 6-13 CaO, 10,9-19,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,5-15,1  $\sum FeO$  и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 3]. Запасы базальта в мире значительны и составляют 25-38 % площади, занимаемой на

Земле всеми магматическими породами [4]. В Казахстане запасы базальтов составляют около 75 млн. т. [5]. Несмотря на большой сырьевой потенциал, базальты сейчас используются преимущественно для получения волокна и камнелитых изделий [6-13]. Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности получения карбида кальция и комплексного ферросплава-ферросиликоалюминия из базальта месторождения Дуберсай. В настоящее время ферросиликоалюминий получают из отвальных углистых пород [14, 15]. Нами ранее показана возможность совместного получения ферросплава и карбида кальция из рудного сырья [16, 17]. Запасы базальта месторождения Дуберсай, расположенного в Казахстане (Актюбинская область) составляет 10,8 млн. т. Базальт содержит, %: 43,85 SiO<sub>2</sub>, 17,71 CaO, 15,10

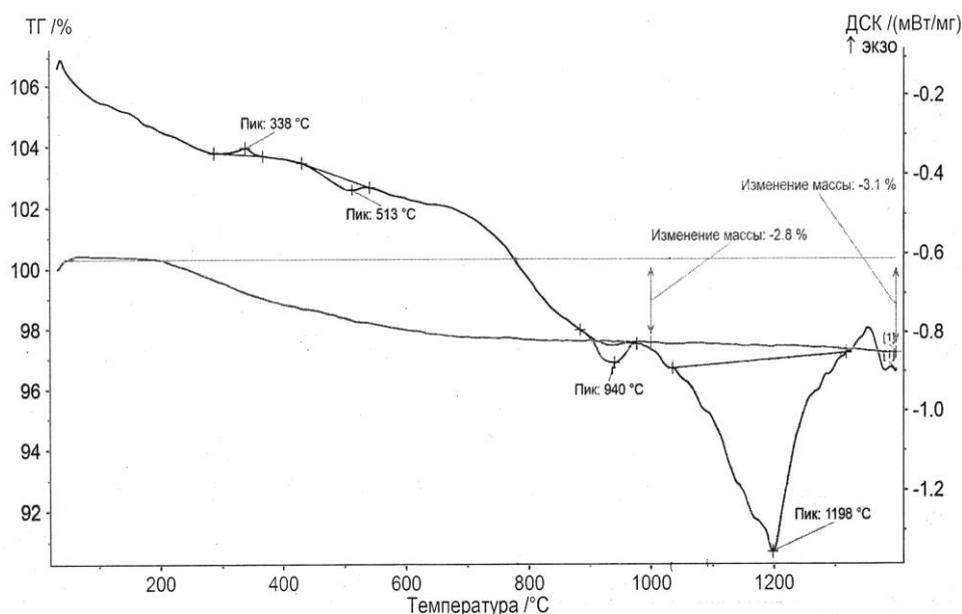


Рисунок 1– Термические кривые пробы базальта месторождения Дуберсай

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,79 FeO, 5,1 MgO, 2,75  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2,57  $\text{K}_2\text{O}$ , 1,06  $\text{TiO}_2$ , 0,47  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Термический анализ пробы базальта на синхронном термическом анализаторе NETSCH STA449F3 (Германия) показал, что при нагреве до 1400 °С, потеря массы базальта составляет 3,1 %. Базальт плавится в температурном интервале 1025-1334 °С (рисунок 1).

**Экспериментальная часть.** Исследования возможности получения карбида кальция и ферросплава из базальта месторождения Дуберсай проведено нами методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1, в частности подпрограммы комплекса EquilibriumCompositions [18]. Расчет равновесия комплексом HSC-5.1 производится на основе принципа минимума энергии Гиббса с учетом активностей веществ. Разработчики программного комплекса HSC-5.1 основывались на идеологии консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), которая занимается созданием, поддержкой и распространением высококачественных баз, предназначенных для расчета равновесного состава химически реагирующих систем. В состав SGTE входят специализированные научные центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании и США [19]. Погрешность расчетов комплексом HSC-5.1 составляет не более 4 – 6 %.

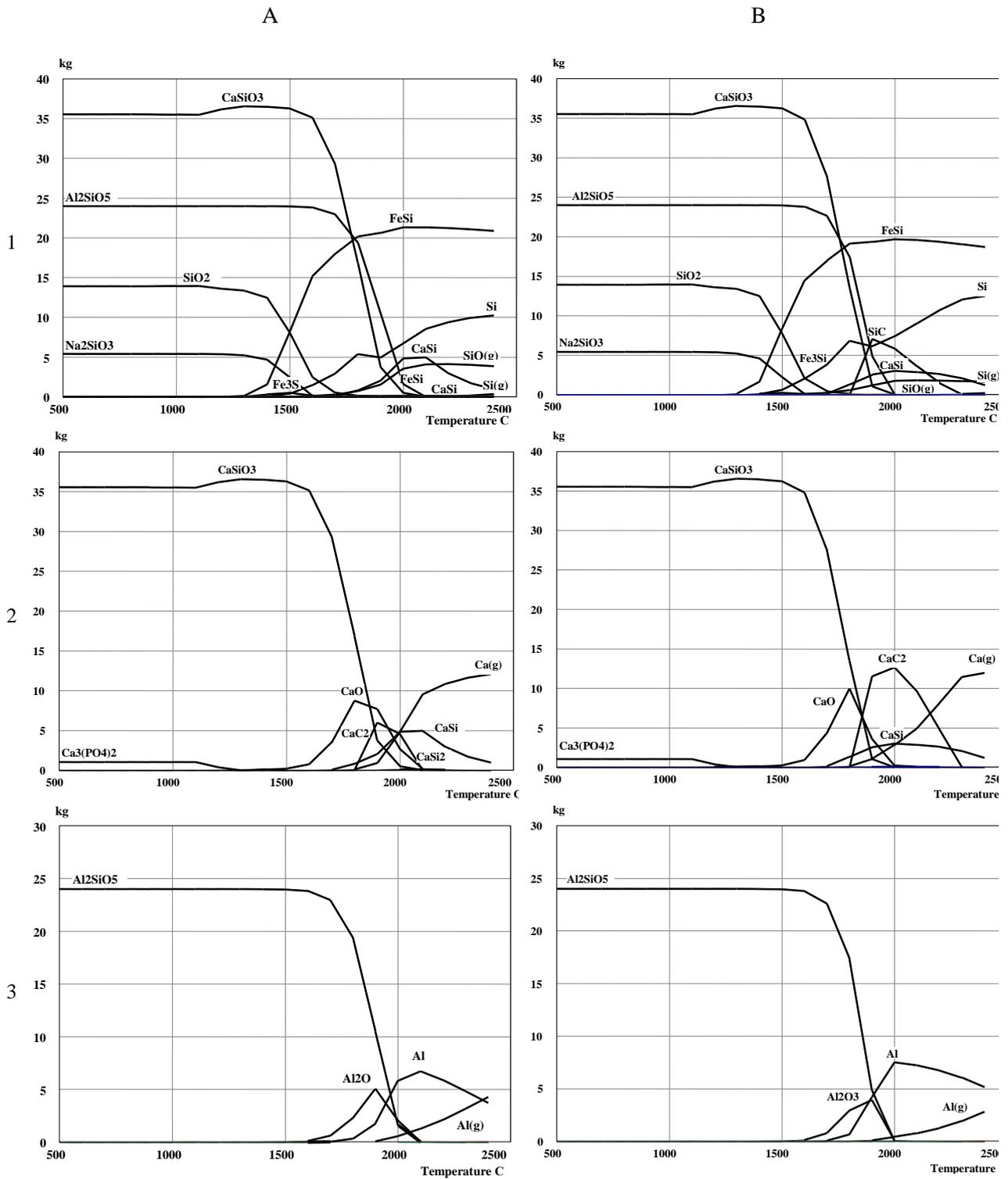
**Результаты исследований и их обсуждение.** Исходя из первичного материала, полученного при помощи программного комплекса HSC-5.1, следует, что в

рассматриваемых системах в зависимости от температуры и количества углерода присутствуют следующие вещества:  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Ca}_{(g)}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_{(g)}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_{(g)}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_{(g)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mg}_{(g)}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}_{(g)}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{K}_{(g)}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{P}_{2(g)}$ ,  $\text{P}_{4(g)}$ .

Количественное распределение веществ, содержащих кремний, кальций и алюминий, в зависимости от температуры на нижней (40 %) и верхней (60 %) границе изменения углерода показано на рисунке 2, из которого видно, что силициды железа в системе образуются при  $T \geq 1300$  °С,  $\text{Si} - T \geq 1400$  °С,  $\text{CaSi} - T \geq 1700$  °С,  $\text{Al} - T \geq 1700$  °С,  $\text{CaC}_2 - T \geq 1800$  °С.

Видно, что изменение количества углерода от 40 до 60 % от массы базальта приводит к развитию карбидообразования кальция и кремния, и элементного кремния. При этом уменьшается количество  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$  и  $\text{SiO}_{(g)}$ .

Для получения более точной информации о равновесном поведении элементов в рассматриваемых системах нами была рассчитана степень распределения ( $\alpha$ , %) кремния, кальция и алюминия в вещества, содержащие эти элементы. На рисунке 3 дана информация о равновесной степени распределения кальция в карбид кальция ( $\alpha_{\text{Ca}}(\text{CaC}_2)$ ), кремния в виде  $\text{Si}$ , силицидов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{SiC}$  в ферросплав –  $\alpha_{\Sigma\text{Si}}$  и алюминия в ферросплав в виде элементного –  $\alpha_{\text{Al}}$ .



А – 40 % C от массы базальта, В – 60 %C от массы базальта  
 1 – кремнийсодержащие вещества, 2 – кальцийсодержащие вещества,  
 3 –алюминийсодержащие вещества

Рисунок 2– Влияние температуры и углерода на количественное распределение веществ в системе базальт Дуберсай- Fe-nC

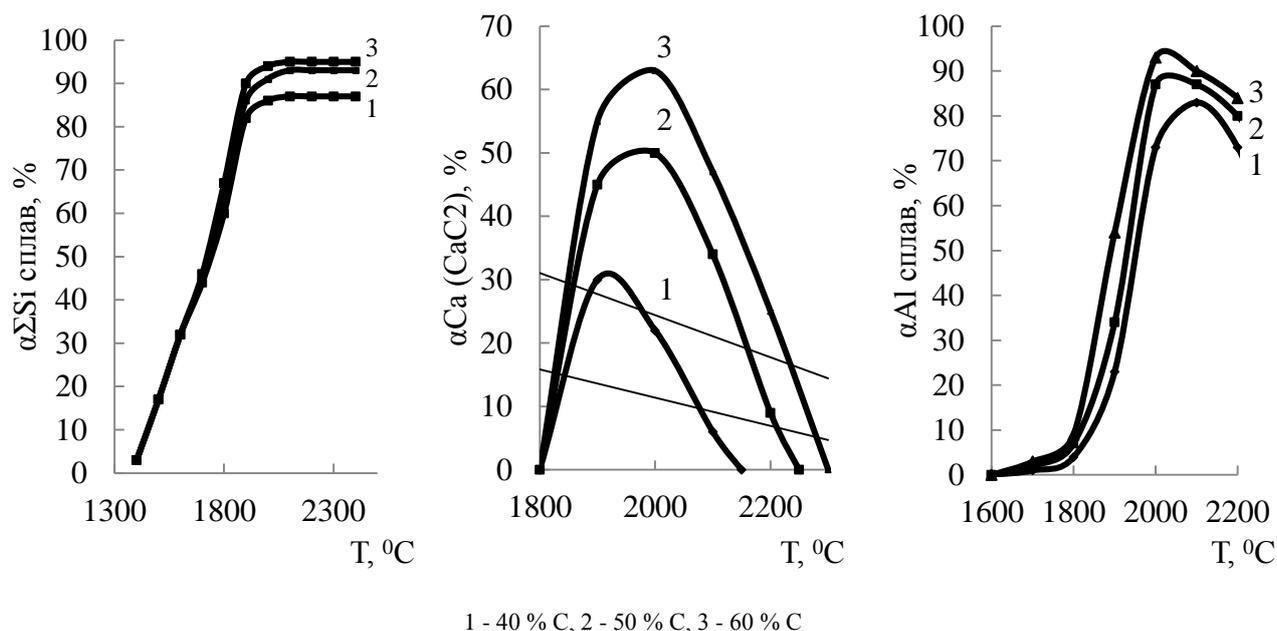


Рисунок 3 – Влияние температуры и углерода на  $\alpha_{\Sigma Si}$ ,  $\alpha_{Al}$ ,  $\alpha_{Ca(CaC_2)}$  в системе базальт Дуберсай – Fe – nC

Из рисунка 3 следует, что высокое ( $>80\%$ )  $\alpha_{\Sigma Si}$  наблюдается при  $T \geq 1900$  °C. Причем увеличение углерода позволит увеличить  $\alpha_{\Sigma Si}$  до 94%. Степень перехода кальция в  $CaC_2$  возрастает при изменении количества углерода от 40 до 60%, составляя 62,3% при 2000 °C. Экспериментальная зависимость  $\alpha_{Ca(CaC_2)}$  от температуры (с максимумом при 1900-2000 °C) объясняется разложением карбида кальция с образованием углерода и газообразного кальция [1].



Экстремальный характер имеет также зависимость  $\alpha_{Al}$  от температуры. Максимум  $\alpha_{Al}$  наблюдается при 2000-2100 °C. Экстремум  $\alpha_{Al}$  связан с переходом алюминия из конденсированного состояния в газообразное (рисунок 2). Увеличение количества углерода до 60% позволяет повысить  $\alpha_{Al}$  до 93,9% при 2000 °C.

Используя метод рототабельного планирования исследований второго порядка [20] нами получены следующие уравнения регрессий влияния температуры ( $T$ , °C) и количества углерода ( $Y$ , %) на равновесное распределение кремния, кальция и алюминия:

$$\alpha_{\Sigma Si} = -112,1 + 0,195 \cdot T + 0,1175 \cdot Y - 4,45 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot Y^2 - 2,52 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Y \quad (2)$$

$$\alpha_{Ca(CaC_2)} = -4796,86 + 4,6 \cdot T + 10,18 \cdot Y - 1,175 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,1 \cdot Y^2 + 9,054 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Y \quad (3)$$

$$\alpha_{Al} = -4738,71 + 4,35 \cdot T + 6,748 \cdot Y - 1,013 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4,33 \cdot 10^{-2} \cdot Y^2 - 7,05 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Y \quad (4)$$

На основании уравнений (2-4) нами построены объёмные изображения поверхности откликов и их горизонтальные разрезы (рисунок 4).

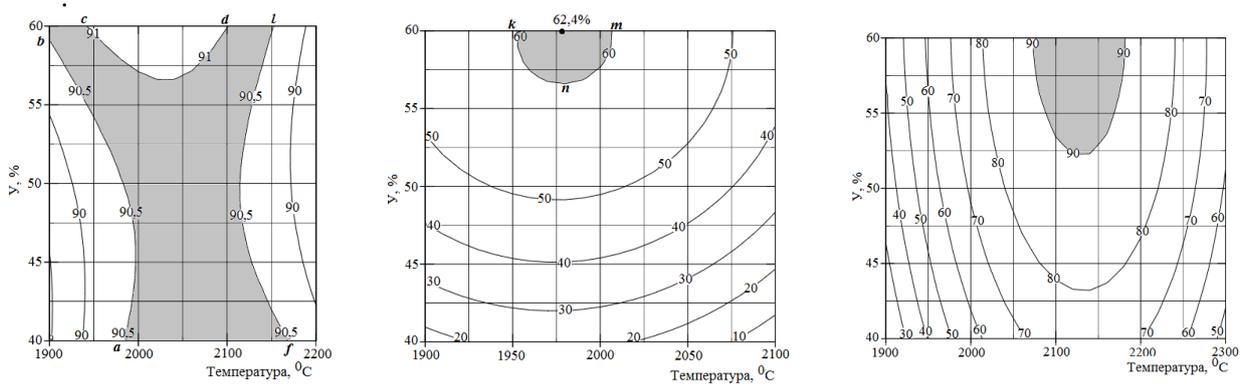
Из рисунка 4 видно, что  $\alpha_{\Sigma Si}$  от 90,5 до 91% можно достичь в области  $abcdlf$  (т.е. при 1900-2170 °C, 40-60% C).  $\alpha_{Ca(CaC_2)}$  от 60 до 62,4% наблюдается в области  $kmm$  (1955-2010 °C, 57-60% C). 90-93,85%  $\alpha_{Al}$  можно достичь при 2075-2180 °C и 52,5-60% углерода.

Влияние температуры и количества углерода на суммарную концентрацию кремния и алюминия  $C_{Si+Al}$ , концентрацию алюминия в сплаве ( $C_{Al}$ , %), а также на литраж карбида кальция ( $L$ ,  $dm^3/kg$ ) описывается следующими уравнениями регрессий:

$$C_{Al} = -587,25 + 0,578 \cdot T - 0,921 \cdot Y - 1,347 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,012 \cdot 10^{-2} \cdot Y^2 + 2,52 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot Y \quad (5)$$

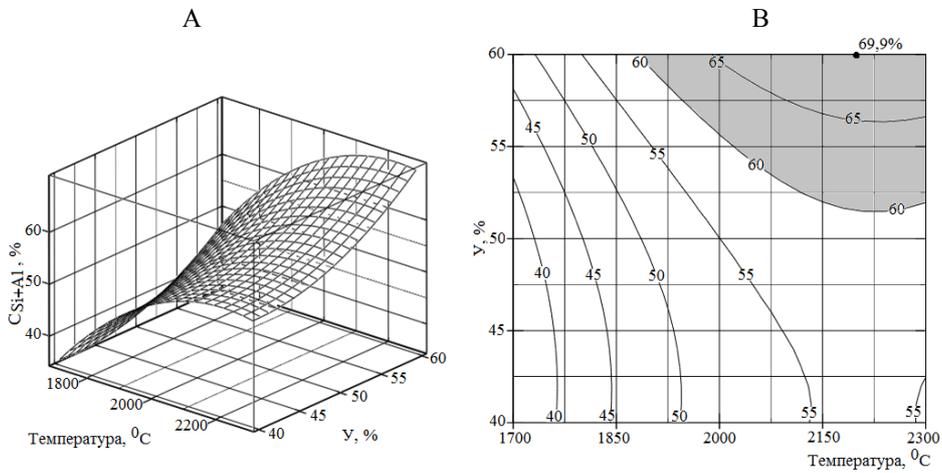
$$C_{Si+Al} = -239,113 + 0,334 \cdot T - 3,646 \cdot Y - 7,769 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 3,85 \cdot 10^{-2} \cdot Y^2 + 2,35 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Y \quad (6)$$

$$L = -38577,976 + 36,55 \cdot T + 44,865 \cdot Y - 9,26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,953 \cdot Y^2 + 2,968 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot Y \quad (7)$$



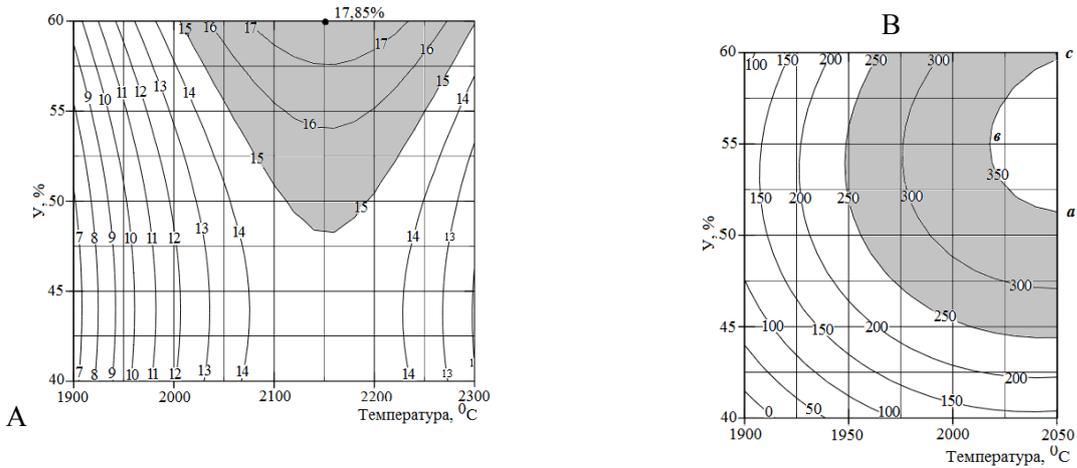
Цифры на линиях – степень распределения, %

Рисунок 4 – Горизонтальные разрезы поверхностей откликов  $\alpha_{Si}$  - 1,  $\alpha_{Ca}(CaC_2)$  - 2,  $\alpha_{Al}$  - 3



Цифры на линиях –  $C_{Si+Al}$ , %

Рисунок 5 – Объемное изображение поверхности отклика -  $C_{Si+Al}$  (A) и её горизонтальные разрезы (B)



Цифры на линиях – концентрация  $C_{Al}$ , % и литраж,  $dm^3/kg$

Рисунок 6 – Горизонтальные разрезы поверхностей откликов  $C_{Al}$ -(A),  $L$ -(B)

На основании уравнений (5-7) построены объёмные изображения поверхностей откликов и их горизонтальные разрезы (рисунок 5)

Из рисунка 5 (В) видно, что содержание  $\sum Si$  и Al в сплаве (от 60 до 69,9 %) наблюдается в температурной области 1900-2300 °С при 51,5-60 % углерода (заштрихована область на рисунке 5 (В)). Из рисунка 6 (А) следует, что высокую (15,0 -17,85 %) концентрацию алюминия в сплаве следует ожидать в температурной области 2000-2300 °С при 48,5-60 % углерода.

Высокий литраж карбида кальция (350 -354  $dm^3/kg$ ) возможен в температурной области 2020-2050 °С при 51,3-60 % углерода (область abc на рисунке 6 (В)). По ГОСТ 1460-2013 промышленный карбид кальция с литражом 250-300  $dm^3/kg$  образуется в температурной области 1950-2050 °С при 44,5-60 % углерода (заштрихованная область на рисунке 6 (В)).

Имея в виду комплексный характер переработки базальта Дуберсай с получением карбида кальция и ферросплава, оптимальные параметры процесса должны обеспечить максимальную степень перехода кремния, кальция и алюминия в целевые продукты с необходимыми техническими характеристиками и концентрацией в них основного вещества. Из рисунка 4 следует, что наименьшей степенью перехода элементов в целевые вещества (не более 62,4 % – область kmn) характеризуется  $\alpha_{Ca}(CaC_2)$ . Исходя из этого на рисунке 7 показана графическая оптимизация процесса с учетом возможности получения промышленного карбида кальция с литражом 250-300  $dm^3/kg$ .

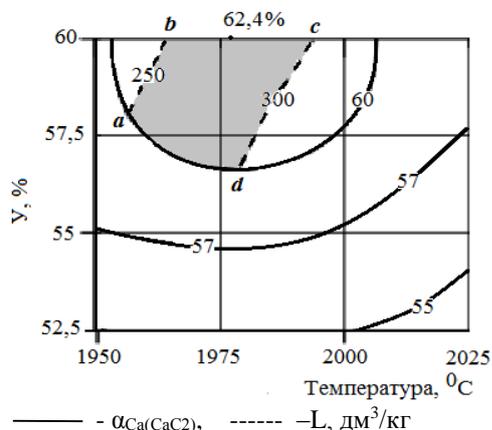


Рисунок 7 – Совмещенная информация о влиянии температуры и количества углерода на технологические параметры получения ферросплава и карбида кальция из базальта месторождения Дуберсай

Таблица – Технологические характеристики переработки базальта Дуберсайского месторождения

Точка на рисунке 7	$\alpha_{Si}, \%$	$\alpha_{Al}, \%$	$\alpha_{Ca}(CaC_2), \%$	$C_{Si+Al}, \%$	L, $dm^3/kg$	T, °C
a	91,0	63,0	60,0	61,1	250	1956
b	91,3	67,2	60,7	64,2	250	1967
c	91,4	75,1	60,6	65,4	300	1996
d	91,0	70,0	60,2	60,8	300	1979

На рисунке 7 показана область abcd (ограниченная  $\alpha_{Ca}(CaC_2) = 60-62,4 \%$  и литражом карбида кальция 250-300  $dm^3/kg$ ). В таблице показаны технологические характеристики в области abcd. Из таблицы следует, что в температурной области 1956-1996 °С из базальта месторождения Дуберсай при степени извлечения кремния и алюминия в сплав на 90,2-91,5 % и 70,0-77,0 % и кальция в  $CaC_2$  на 60-62 % формируется ферросплав с содержанием  $\sum Si$  и Al 60-65 % (в том числе 12-15 % Si) и карбид кальция с литражом 250-300  $dm^3/kg$ . По ТУ ООО «УИС» 0820-011-14513884-2013 образующийся ферросплав по содержанию кремния и алюминия можно отнести к комплексному ферросплаву – ферросиликоалюминию, а карбид кальция к промышленному продукту от 3 до и высшей сортности.

По предварительным прогнозам, разрабатываемая технология позволит уменьшить расход электроэнергии при получении стандартным методом 1 т карбида кальция на 7 % (210 кВт·ч/т), а для ферросплавов на 6,25 % (750 кВт·ч/т).

**Выводы.** На основании полученных результатов по термодинамическому моделированию взаимодействия базальта месторождения Дуберсай с углеродом следует, что:

– силициды железа образуются при  $t \geq 1300 \text{ } ^\circ\text{C}$ , Si – при  $t \geq 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ , CaSi и Al – при  $t > 1700 \text{ } ^\circ\text{C}$  и  $CaC_2$  – при  $t \geq 1800 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

– увеличение количества углерода от 40 до 60 % от массы базальта позволяет повысить степень распределения Si в сплав до 94 %, кальция в  $CaC_2$  до 62,3 %, алюминия в сплав до 93,9 %.

– повышение количества углерода от 40 до 60 % позволяет увеличить концентрацию в сплаве кремния до 55 % (при 1800 °С), алюминия до 17 % (при 2000 °С) и литраж карбида кальция до 350  $dm^3/kg$ .

– в температурной области 1956-1996 °С из базальта месторождения Дуберсай при степени извлечения кремния и алюминия в сплав на 91-91,4 % и 63-75,1 % и кальция в  $CaC_2$  на 60-60,7 %

формируется ферросплав с содержанием  $\Sigma\text{Si}$  и Al 60,8-65,4 % (в том числе 12-15 % Si) и карбид кальция с литражом 250-300 дм<sup>3</sup>/кг. Образующийся ферросплав по содержанию кремния и алюминия можно отнести к комплексному ферросплаву – ферросиликоалюминию, а карбид кальция – к промышленному продукту от 3 и до высшей сортности.

*Статья публикуется в рамках выполнения проекта № АР05130683 «Совмещенная технология получения ферросплавов и карбида кальция из нетрадиционного природного сырья и техногенных образований, содержащих высококларковые элементы» грантового финансирования научных исследований КН МОН РК.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Богданов С.П., Козлов К.Б., Лавров Б.А., Соловейчик Э.Я. Электротермические процессы и реакторы. – С-Пб.: Проспект науки, 2009. – 424 с.
- 2 Кутолин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. – Новосибирск: Наука, 1972. – 216 с.
- 3 Мийченко И. П. Наполнители для полимерных материалов. Учебное пособие – М.: РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2010. – 23 с.
- 4 Абдуллин И.Ш., Шарифуллин Ф.С., Жданкин Д.Ю. Модификация базальтовых теплоизоляционных материалов ВЧ плазмой пониженного давления // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. –Т. 17, № 14. – С. 147-149
- 5 Байбатша А.Б. Геология месторождений полезных ископаемых: Учебник. – Алматы: КазНТУ, 2008. – 368 с.
- 6 Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий: Монография. – М.: Теплоэнергетик, 2002. –416 с.
- 7 Dalinkevich A.A., Gumargalieva K.Z., Marakhovsky S.S., Soukhanov A.V. Modern Basalt Fibrous Materials and Basalt Fiber-Based Polymeric Composites // Journal of Natural Fibers. – 2009. – № 6 (3). – P. 248-271. DOI:10.1080/15440470903123173
- 8 Drobot N.F., Noskova O.A., Steblevskii A.V., Fomichev S.V., Krenev K.A. Use of chemical and metallurgical methods for processing of gabbro-basalt raw material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2013. – № 47 (4). – P. 484-488. DOI:10.1134/S0040579513040052
- 9 Gulamova D.D., Shevchenko V.P., Tokunov S.G., Kim R.B. Use of solar power for the production of basalt-based mineral fibers // Applied Solar Energy. –2012. – № 48(1) – P. 58-59. DOI:10.3103/S0003701X12010070
- 10 Fomichev S.V., Babievskaya I.Z., Dergacheva N.P., Noskova O.A., Krenev V.A. Evaluation and modification of the initial composition of gabbro-basalt rocks for mineral-fiber fabrication and stone casting // Inorganic Materials. – 2010. – № 46(10). – P. 1121-1125. DOI: 10.1134/S0020168510100171
- 11 Ivanitskii S.G., Gorbachev G.F. Continuous basalt fibers: production aspects and simulation of forming processes. I. State of the art in continuous basalt fiber technologies // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2011. – № 50. – P. 125-129. DOI:10.1007/s11106-011-9309-x
- 12 Pisciotta A., Perevozchikov B.V., Osovetsky B.M., Menshikova E.A., Kazymov K.P. Quality Assessment of Melanocratic Basalt for Mineral Fiber Product, Southern Urals, Russia// Natural Resources Research. – 2015. – № 24(3). – P. 329-337. DOI:10.1007/s11053-014-9253-9
- 13 Пат. 2381188 РФ. Базальтовое непрерывное волокно / Оснос С.П., Ахмадеев В.Ф.; опубл. 10.02.2010. Бюл. № 4.
- 14 Baisanov S.O., Tolymbekov M.Zh., Zharmenov A.A., Chekimbaev A.F., Terlikbaeva A.Zh. Using clay rock in smelting ferrosilicoaluminum // Steel in Translation. – 2008. – № 38(8). – P. 668-670. DOI: 10.3103/S0967091208080202
- 15 Нурумгалиев А.Х., Креймер Э.Л., Толеуова А.Р., Абилканова Ф.Ж., Ахметова Г.Е., Аменова А.А., Даулетияров Д.Ф. Изучение физико-химических свойств углеотходов с целью выплавки сплавов кремния и алюминия // Наука и мир. – 2014. – № 12(16). – С. 58-61
- 16 Shevko V.M., Karataeva G. E., Badikova A.D., Tuleev M. A., Amanov D. D. A Ferro-alloy, Calcium Carbide and Zinc Sublimates, Production from the Achisay Deposit Ore (Complex tests) // Oriental Journal of Chemistry. – 2018. – V. 34, N (2). – P. 1141-1148. DOI: 10.13005/ojc/340269
- 17 Безотходная технология переработки карбонатных цинксодержащих руд с получением ферросплавов, карбида кальция и цинксодержащих возгонов: Отчет НИР (заключит.) / ЮКГУ: Рук. Шевко В. М. – Шымкент, 2017. – 243с. – № ГР 0115РК011506. – Инв. № 0217РК00816.
- 18 Roine A., Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium loft ware with Extensive Thermochemical Database. – Pori: Outokumpu Research OY, 2002.
- 19 Scientific Group Thermodata Europe [Электрон.ресурс] – URL: <http://sgte.net/en/>. (дата обращения: 03.01.2018)
- 20 Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

## REFERENCES

- 1 Bogdanov S.P., Kozlov K.B., Lavrov B.A., Soloveychik E.Ya. *Ehlektrotermiteskiye protsessy i reaktory* (Electrothermal processes and reactors). Saint Petersburg: Prospect of Science, **2009**, 424. (in Russ.)
- 2 Kutolin V.A. *Problemy petrokhimii i petrologii bazaltov* (Problems of petrochemistry and petrology of basalts). Novosibirsk: Nauka, **1972**, 216. (in Russ.)
- 3 Miychenko I. P. *Napolniteli dlya polimernykh materialov. Uchebnoye posobiye* (Fillers for polymeric materials. Tutorial). Moscow: RSTU K.E. Tsiolkovsky, **2010**, 23. (in Russ.)
- 4 Abdullin I.Sh., Sharifullin F.S., Zhdankin D.Yu. *Modifikatsiya bazaltovykh teploizolyatsionnykh materialov VCh plazmoy ponizhennogo davleniya* (Modification of basalt heat-insulating materials by HF plasma of reduced pressure). *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta= Bulletin of Kazan Technological University*. **2014**. *14*(17). 147-149. (in Russ.)
- 5 Baybatsha A.B. *Geologiya mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh. Uchebnik* (Geology of Mineral Deposits. Textbook). Almaty: KazNTU, **2008**, 368. (in Russ.)
- 6 Dzhigiris D.D., Makhova M.F. *Osnovy proizvodstva bazaltovykh volokon i izdelij . Monografiya* (Basics of production of basalt fibers and articles: Monograph). Moscow: Teploehnergetik, **2002**, 416. (in Russ.)
- 7 Dalinkevich A.A., Gumargalieva K.Z., Marakhovsky S.S., Soukhanov A.V. Modern Basalt Fibrous Materials and Basalt Fiber-Based Polymeric Composites. *Journal of Natural Fibers*, **2009**. *6* (3), 248-271. DOI: 10.1080/15440470903123173. (in Eng.)
- 8 Drobot N.F., Noskova O.A., Steblevskii A.V., Fomichev S.V., Krenev K.A. Use of chemical and metallurgical methods for processing of gabbro-basalt raw material. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **2013**. *47* (4), 484-488. DOI: 10.1134/S0040579513040052. (in Eng.)
- 9 Gulamova D.D., Shevchenko V.P., Tokunov S.G., Kim R.B. Use of solar power for the production of basalt-based mineral fibers . *Applied Solar Energy*, **2012**. *48*(1), 58-59. DOI: 10.3103/S0003701X12010070. (in Eng.)
- 10 Fomichev S.V. Babievskaya I.Z., Dergacheva N.P., Noskova O.A., Krenev V.A. Evaluation and modification of the initial composition of gabbro-basalt rocks for mineral-fiber fabrication and stone casting. *Inorganic Materials*, **2010**. *46*(10), 1121-1125. DOI: 10.1134/S0020168510100171. (in Eng.)
- 11 Ivanitskii S.G., Gorbachev G.F. Continuous basalt fibers: production aspects and simulation of forming processes. I. State of the art in continuous basalt fiber technologies. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **2011**. *50*, 125-129. DOI:10.1007/s11106-011-9309-x (in Eng.)
- 12 Pisciotta A., Perevozchikov B.V., Osovetsky B.M., Menshikova E.A., Kazymov K.P. Quality Assessment of Melanocratic Basalt for Mineral Fiber Product, Southern Urals, Russia. *Natural Resources Research*, **2015**. *24*(3), 329-337. DOI:10.1007/s11053-014-9253-9. (in Eng.)
- 13 Pat. 2381188 RU. *Bazaltovoye nepreryvnoye volokno* (Basalt continuous fiber). Osnos S.P., Akhmadeyev V.F. Opubl. 10.02.2010, 4 (in Russ.).
- 14 Baisanov S.O., Tolymbekov M.Zh., Zharmenov A.A., Chekimbaev A.F., Terlikbaeva A.Zh. Using clay rock in smelting ferrosilicoaluminum. *Steel in Translation*, **2008**. *38*(8), 668-670. DOI: 10.3103/S0967091208080202. (in Eng.)
- 15 Nurumgaliev A.Kh., Kreymer E.L., Toleuova A.R., Abilkanova F.Zh., Akhmetova G.E., Amenova A.A., Dauletiyarov D.F. *Izucheniy fiziko-khimicheskikh svoystv ugleotkhodov s tselyu vyplavki splavov kremniya i alyuminiya* (Study of physical and chemical properties of coal waste for the purpose of smelting alloys of silicon and aluminum). *Nauka i mir = Science and the world*. **2014**. *12*(16), 58-61 (in Russ.).
- 16 Shevko V.M. , Karataeva G. E., Badikova A.D., Tuleev M. A., Amanov D. D. A Ferro-alloy, Calcium Carbide and Zinc Sublimates, Production from the Achisay Deposit Ore (Complex tests). *Oriental journal of chemistry*, **2018**. *34*(2), 1141-1148. DOI: 10.13005/ojc/340269 (in Eng.)
- 17 *Bezotkhodnaya tekhnologiya pererabotki karbonatnykh tsinksoderzhashchikh rud s polucheniyem ferrosplavov. karbida kaltsiya i tsinksoderzhashchikh vozgonov. Otchet NIR* (Non-waste technology of processing carbonate zinc-containing ores with production of ferroalloys, calcium carbide and zinc-containing sublimates. Research report). South-Kazakhstan State University: research supervisor Shevko V.M. Shymkent, **2017**. 243. State Reg № 0115RK011506. Inv. № 0217RK00816. (in Russ.)
- 18 Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, **2002**. (in Eng.)
- 19 Scientific Group Thermodata Europe [Electronic Resource]. – URL: <http://sgte.net/en/> (Date of the application: 03.01.2018)
- 20 Akhnazarova S.A. Kafarov B.V. *Metody optimizatsii ehksperimenta v khimicheskoy promyshlennosti* (Methods for optimizing the experiment in the chemical industry). Moscow: High school. **1985**, 327. (in Russ.).

## ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Дөберсай кенорнының базальтынан карбид кальцийі мен феррокорытпа алуда көміртегі мен температураның әсерін термодинамикалық моделдеу зерттеулерінің нәтижесі келтірілген. Зерттеу Гиббс энергиясының минимум

принципіне негізделген HSC-5.1 кешенді бағдарламасын қолданумен жүргізілді. Базальт-Fe-nC жүйесінде көміртегі (базальт массасынан 40 - 60 %) мөлшері мен температура (500 – 2500°C) әсері анықталды. Темір силициді  $T \geq 1300^\circ\text{C}$ , Si -  $T \geq 1400^\circ\text{C}$  - да, CaSi және Al -  $T > 1700^\circ\text{C}$  - та, және CaC<sub>2</sub> -  $T \geq 1800^\circ\text{C}$  - та түзілетіндігі анықталды. Базальт массасынан көміртегінің мөлшері 40 -тан 60 % ға дейін жоғарылату қорытпадағы Si таралу дәрежесі 94 %, кальцийдің CaC<sub>2</sub> өтуі 62,3 % дейін, алюминийдің қорытпаға өтуі 93,9 % құрайды. Көміртегінің мөлшерін жоғарылату қорытпадағы кремнийдің концентрациясын 55 %-дейін (1800°C), алюминийді 17 % (2000°C) және кальций карбидінің литражын 350 дм<sup>3</sup>/кг дейін жоғарылатуға әсер етеді. Екіншілей тәртіпті рототабельді жоспарлау әдісімен кальций карбиді мен феррокорытпа арасындағы кальцийдің, алюминийдің, кремнийдің біртекті бөлінуіне көміртегінің мөлшері мен температураның әсері регрессия теңдеуімен анықталды, Дөберсай кенорнының базальтынан 1956-1996°C температуралық аймақта кремний мен алюминийдің қорытпаға бөліну дәрежесі 91-91,4 %; 63-75,1 % және кальцийдің CaC<sub>2</sub> 60-60,7 %-ға,  $\Sigma\text{Si}$  және Al 60,8-65,4 % (оның ішінде 12-15 % Si) құрамдас феррокорытпа және 250-300 дм<sup>3</sup>/кг литражды кальций карбиді түзіледі. Кремний және алюминий құрамы бойынша түзілген феррокорытпаны кешенді феррокорытпа - ферросиликоалюминийге, ал кальций карбиді өнеркәсіптік өнімге дейін 3-тен ең жоғары сұрыпты деңгейге дейін.

**Түйін сөздер:** базальттар, термодинамикалық модельдеу, температура, көміртегі, феррокорытпа, кальций карбиді.

#### ABSTRACT

The article covers the results of researches on thermodynamic modeling of ferroalloy and calcium carbide obtaining from basalts of deposit Dubersay. The software package HSC-5.1, based on the principle of Gibbs energy minimum uses in the study. The influence of temperature (from 500 to 2500 °C) and the amount of carbon (from 40 to 60 % of the basalt mass) in the basalt–Fe–nC system was determined. It has been established that iron silicides are formed at  $T \geq 1300^\circ\text{C}$ , Si at  $T \geq 1400^\circ\text{C}$ , CaSi and Al at  $T > 1700^\circ\text{C}$  and CaC<sub>2</sub> – at  $T \geq 1800^\circ\text{C}$ . An increase of the amount of carbon from 40 to 60 % allows rise the degree of distribution of Si in the alloy up to 94 %, calcium in CaC<sub>2</sub> – up to 62.3 %, aluminum – to alloy up to 93.9 %. An increase of the amount of carbon allows increase the silicon concentration in alloy up to 55 % (at 1800 °C), aluminum – up to 17 % (at 2000 °C) and calcium carbide capacity – up to 350 dm<sup>3</sup>/kg. The method of rotatable planning of the second order allows find equations of regressions of the influence of temperature and amount of carbon on the equilibrium distribution of silicon, aluminum, and calcium between the ferroalloy and calcium carbide. On the basis of this equations were determined, that within the temperature range 1956-1996 °C from the Dubersay deposit basalt, the ferroalloy with a content of  $\Sigma\text{Si}$  and Al 60.8-65.4 % (including 12- 15 % Si) and calcium carbide with a capacity of 250-300 dm<sup>3</sup>/kg are formed. Wherein degree of recovery into the alloy for silicon is 91-91.4 % and for aluminum is 63-75.1 % and calcium – into CaC<sub>2</sub> is 60-60.7 %. The resulting ferroalloy by the content of silicon and aluminum can be attributed to the complex ferroalloy – ferrosilicoaluminium, calcium carbide – to the industrial product of grade from 3 and up to the highest.

**Key words:** basalts, thermodynamic modeling, temperature, carbon, ferroalloy, calcium carbide

*Поступила 29.05.2018*