УДК 669.15-198:621.921.25

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ И ФЕРРОСПЛАВА ИЗ ДАУБАБИНСКОГО БАЗАЛЬТА

Шевко В.М., Аманов Д.Д., Бадикова А.Д., Каратаева Г.Е.

РГП на ПХВ «Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова», Шымкент, e-mail: sunstroke_91@mail.ru

В статье приведены результаты исследований термодинамического моделирования взаимодействия базальта месторождения Даубаба с углеродом в температурном интервале 1000–2500 °С и давлении 0,1МПа. Количество углерода изменялось от 20 до 45 % от массы базальта. Исследования проведены с использованием программного комплекса HSC – 5,1 на основе принципа минимума изменения энергии Гиббса. Установлено, что карбид кальция в системе базальта Даубаба (40,88 % SiO_2, 19,58 % CaO, 13,36 % Al_2O_3, 15,25 % FeO, 6,68 % MgO, 1,74 % Na_2O, 0,98 % TiO_2, 0,41 % MnO) образуется при температуре более 1800 °С, кремний и алюминий восстанавливаются и переходят в ферросплав соответственно при T > 1400 °С и T > 1700 °С. Увеличение количества углерода от 20 до 45 % от массы базальта при 2000 °С приводит к возрастанию степени перехода кальция в CaC_2 от 1,3 до 54,7, кремния в ферросплав от 59,3 до 85,6 %, а Al в сплав при 2100 °С от 18,2 до 84,9 % в соответствии с уравнениями. $\alpha_{Ca(CaC2)} = -45{,}202 + 2{,}1953 \cdot У$, $\alpha_{Si(сплав)} = 9{,}0307 + 3{,}1832 \cdot У - 0{,}033 \cdot У^2$, $\alpha_{Al(сплав)} = -166{,}45 + 12{,}057 \cdot У - 0{,}1436 \cdot У^2$. При 45 % углерода и 2000 °С от базальта формируемый ферросплав, содержащий 43,6 Si и 14,4 %Al, соответствует комплексному ферросплаву марки ФС45А15 карбид кальция соответствует 1 и 2 сорту, литражом 264,5 л/кг.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, базальт, восстановление, ферросплав, карбид кальция, температура, углерод

THERMODYNAMIC MODELING OF OBTAINING CALCIUM AND FERROALLOY FROM THE BASALT OF THE DAUBABA

Shevko V.M., Amanov D.D., Badikova A.D., Karataeva G.E.

South Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, e-mail: sunstroke_91@mail.ru

In the article presents the results of studies of thermodynamic modeling of the interaction of basalt of Daubaba field with carbon in the temperature range of 1000 – 2500 °C and a pressure of 0.1 MPa. The amount of carbon varied from 20 to 45 % from the mass of the basalt. The studies were carried out using the software complex HSC-5.1 based on the principle of minimum change in Gibbs energy. It was found that calcium carbide in the Daubaba basalt system (40.88 % SiO_2, 19.58 % CaO, 13.36 % Al_2O_3, 15.25 % FeO, 6.68 % MgO, 1.74Na_2O, 0.98 % TiO_2, 0.41MnO) is formed at a temperature of more than 1800 °C, silicon and aluminum are reduced and converted to ferroalloy respectively at T > 1400 °C and T > 1700 °C. An increase in the amount of carbon from 20 to 45 % of the basalt mass at 2000 °C leads to an increase in the degree of transition calcium in CaC_2 from 1.3 to 54.7, silicon to ferroalloy from 59.3 to 85.6 % and Al to the alloy at 2100 °C from 18.2 to 84.9 % in accordance with the equations. $\alpha Ca\ (CaC_2) = -45.202 + 2.1953 \cdot V$, $\alpha Si\ (alloy) = 9.0307 + 3.1832 \cdot Y - 0.033 \cdot Y2$, $\alpha Al\ (alloy) = -166.45 + 12.057 \cdot Y - 0.1436 \cdot Y2$. At 45 % carbon and 2000 °C from the basalt, a ferroalloy formed containing 43.6 Si and 14.4 % Al, appurtenant to the complex ferroalloy grade FS45A15 and calcium carbide 1 and grade 2, with a capacity of 264.5 l / kg.

Keywords: thermodynamic modeling, basalt, reduction, ferroalloy, calcium carbide, temperature, carbon

В настоящее время карбид кальция получают в электропечах из извести и кокса при температуре 1900–2100 °С по реакции:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO. \quad (1)$$

Процесс характеризуется расходом 2900–4000 квт·час электроэнергии на 1 т карбида кальция [1]. Кремнистый ферросплав получают при 1600–1800 °С карботермическим способом из кварцсодержащего сырья в руднотермических печах. Процесс характеризуется расходом электроэнергии (в зависимости от содержания в нем кремния от 25 до 45 %) от 2200 до 4750 квт·час на 1 т ферросплава [2]. В первом случае (при получении карбида кальция) тепловые и электрические потери составляют до 10 % от средней мощности [3], а во втором случае (при получении кремнистого ферросплава) эти потери составляют 11–14 % [4]. Одновременное получение в одной электропечи карбида кальция и кремнистого ферросплава позволяет уменьшить в 2 раза тепловые потери печным агрегатом. Для реализации одновременного получения карбида кальция и кремнистого ферросплава необходимо сырье, содержащее SiO_2 и CaO. К категории такого сырья относятся 64,1 млн т базальтов Казахстана (месторождения Даубаба (19,4 млн т), Ташкурсай (15,7 млн т), Дорменсай (5,9 млн т), Караузек (5,7 млн т), Козыревское (3,8 млн т), Черная Мазарка (2,8 млн т), Дуберсай (10,8 млн т)) [5]. Базальты содержат 39–43 % SiO_2, 18–21 % CaO, 12–15 % Al_2O_3, 14–17 % FeO. В мировой практике базальты преимущественно используются для получения волокон камнелитых изделий. Эти технологии постоянно раз-

виваются [6–8]. Предварительная возможность совместного углетермического восстановления оксидов кальция, кремния, алюминия, железа определялась нами расчетом ΔG комплексом HSC-5.1 (подпрограмма ReactionEquations) [9] реакции:

$$CaO + 2SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 + 13C = \\ = CaC_2 + 2FeSi + 2Al + 11CO. \quad (2)$$

Для этой реакции ΔG = 0 отмечается при 1738,1 К (таблица).

Исследования возможности одновременного получения карбида кальция и кремнийалюминийсодержащего ферросплава из базальта Даубабинского месторождения, содержащего 40,88 %SiO_2, 19,58 % CaO, 13,36 % Al_2O_3, 15,25 % FeO, 6,68 % MgO, 1,74 % Na_2O, 0,98 % TiO_2, 0,41 % MnO, 0,55 % SO_2 проведено нами методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1, в частности подпрограммы комплекса Equilibrium Compositions [9]. Количество Даубабинского базальта составило 100 кг. 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 (ScientificGroupTherm odataEurope), 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 [10]. Погрешность расчетов комплексом HSC-5.1 составляет не более 4–6 %. Определялось влияние температуры и количества углерода на равновесную степень распределения (α, %) кальция, кремния и алюминия в сплав и на равновесный состав сплава. Количество углерода изменялось от 20 до 45 % от массы Даубабинского базальта. Количественное распределение веществ (в кг), содержащих кремний, кальций, алюминий при 20 % углерода, приведено на рис. 1, а при 45 % – на рис. 2.

Из рисунков видно, что в зависимости от температуры и количества углерода основным веществом в системе в температурном интервале 1000–2300 °C является $CaSiO_3$, CaO, CaSi, $Ca_г$, CaC_2, Al_2SiO_5, $MgSiO_3$, Na_2SiO_3, SiO_2, Si, SiC, SiO, FeSi, Fe_3Si, Al_2O_3, Al. При 20 % углерода карбид кальция в системе не образуется, FeSi при этом образуется при T > 1400 °C, Si – > 1500 °C, CaSi – при T > 1700 °C. Алюминий начинает восстанавливаться при 1800 °C. Заметный переход в газ происходит при T ≥ 2000 °C. При увеличении количества углерода до 45 % карбид кальция начинает образовываться при 1800 °C и исчезает при T ≥ 2300 °C. В присутствии 45 % углерода в температурном интервале 1800–2300 °C в системе образуется SiC (причем особенно заметно при 1900–2000 °C) и становится более полным восстановление Al_2O_3. Необходимо отметить, что Mg начинает восстанавливаться при T ≥ 1600 °C. При ≥ 2100 °C он полностью переходит в газ.

Целевое назначение технологии – это получение ферросплава и карбида кальция. Поэтому важно оценить влияние температуры и количества углерода на равновесную степень распределения кальция в карбид кальция ($\alpha_{Ca(CaC2)}$) и кремния, алюминия в ферросплав: ($\alpha_{Si(сплав)}$,$\alpha_{Al(сплав)}$). На рис. 3 приведена информация об изменении $\alpha_{Ca(CaC2)}$,$\alpha_{Si(сплав)}$ и $\alpha_{Al(сплав)}$.

Из рис. 3 следует, что при 20 % углерода образование CaC_2 не происходит. Увеличение количества углерода от 20 до 45 % приводит к возрастанию $\alpha_{CaC2(CaC2)}$ до 54,7 % при 2000 °C. Наблюдаемое уменьшение $\alpha_{Ca(CaC2)}$ при высоких температурах объясняется разложением CaC_2 на газообразный кальций и углерод [1]. Влияние количества углерода (У) на $\alpha_{Ca(CaC2)}$ описывается выражением

$$\alpha_{Ca(CaC2)} = –45,202 + 2,1953·У. \quad (3)$$

Увеличение количества углерода от 20 до 45 % углерода позитивно влияет на α_{Si}(сплав). Из рис. 3 следует, что α_{Si}(сплав) при 2000 °C возрастает от 59,3 до 85,6 %. Зависимость α_{Si}(сплав) от количества углерода описывается выражением

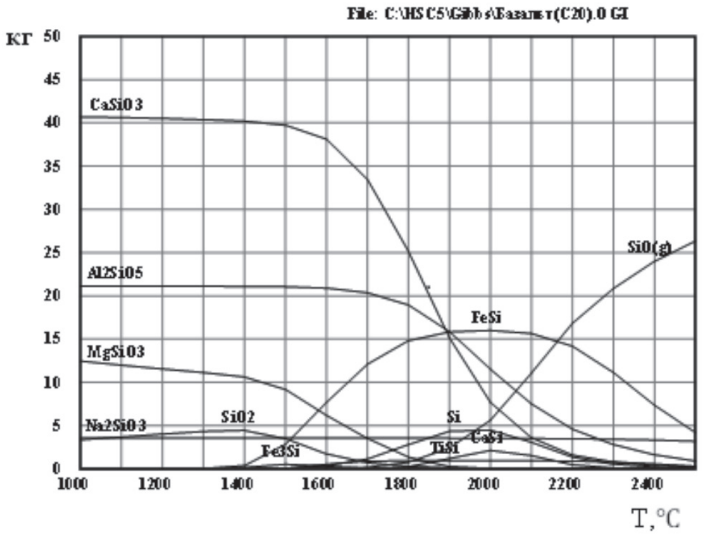
$$\alpha_{Si(сплав)} = 9,0307 + 3,1832·У – 0,033·У^2. \quad (4)$$

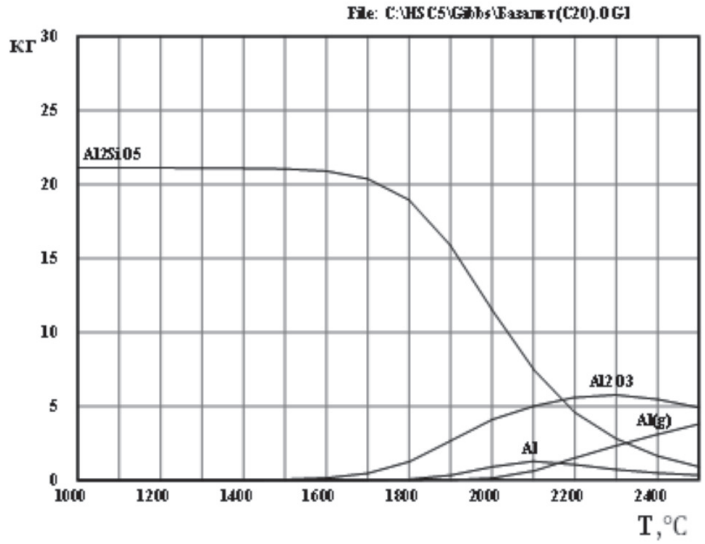
αAl (сплав) также возрастает при повышении количества углерода. Так при 20 % углерода при 2000 $\alpha_{Al(сплав)}$ составляет 19,3 %, а при 45 % углерода – 80,2 %. При 2100 °C увеличение α_{Al}(сплав) при повышении количества углерода происходит в соответствии с выражением

$$\alpha_{Al(сплав)} = –166,45 + 12,057·У – 0,1436·У^2. \quad (5)$$

Влияние температуры на ΔG реакции 1

T, K	573	873	1173	1373	1673	1738,1	1773	1873	2073	2273
ΔG, кДж	2340,2	1728,1	1123,0	724,1	132,3	0	–71,0	–274,6	–679,3	–1080,0





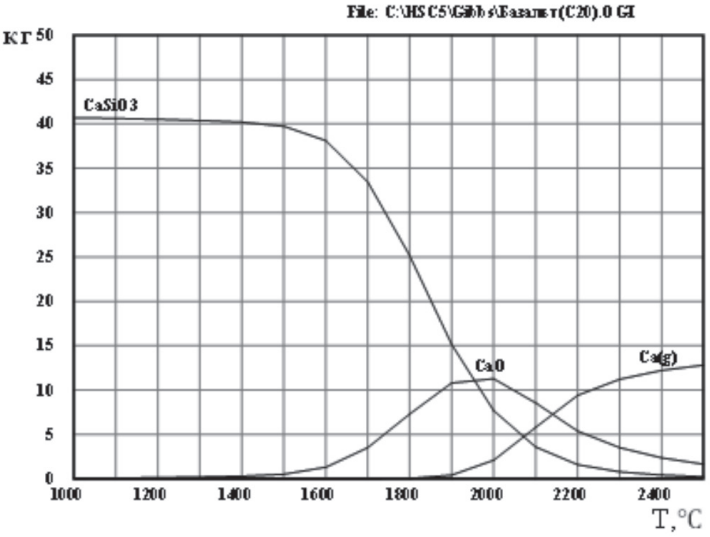


Рис. 1. Влияние температуры на количественное распределение веществ, содержащих кремний, алюминий, кальций, в системе Даубабинский базальт – 20% углерода

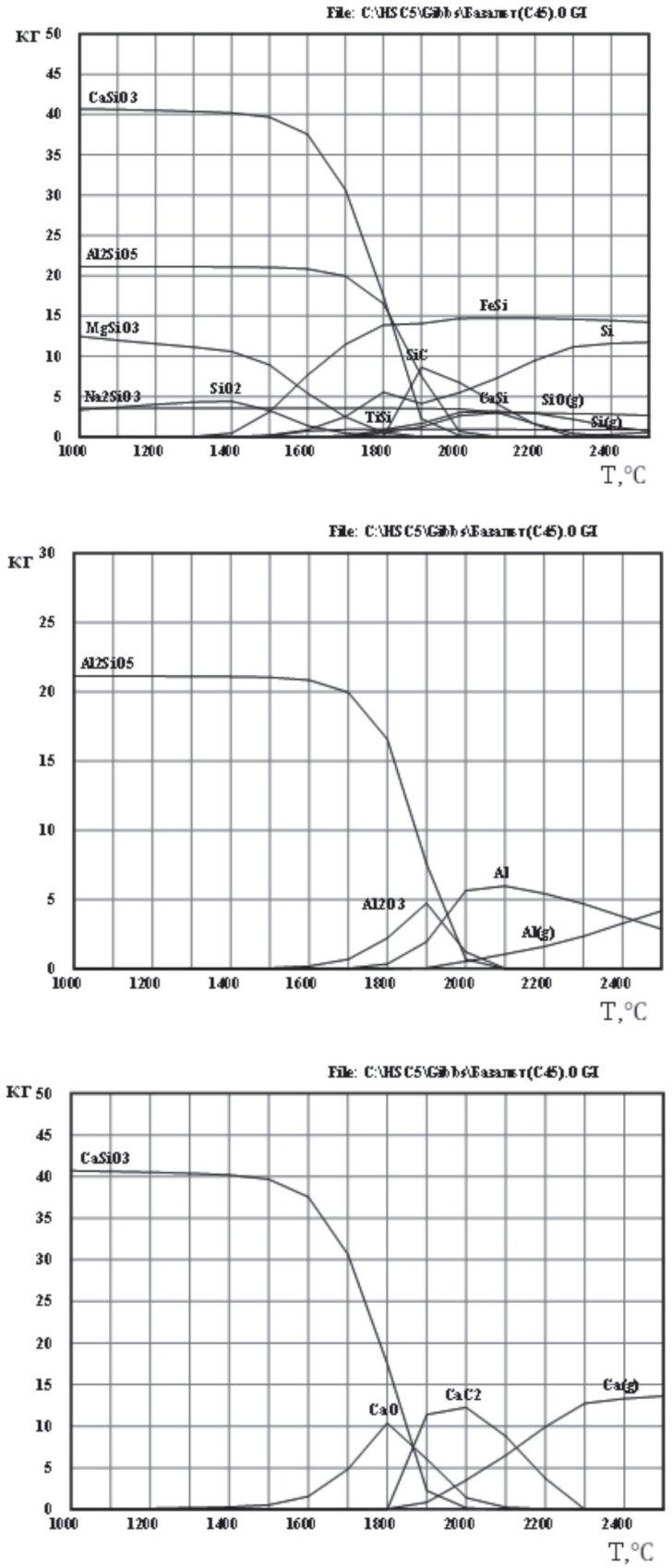


Рис. 2. Влияние температуры на количественное распределение веществ, содержащих кремний, алюминий, кальций, в системе Даубабинский базальт – 45 % углерода

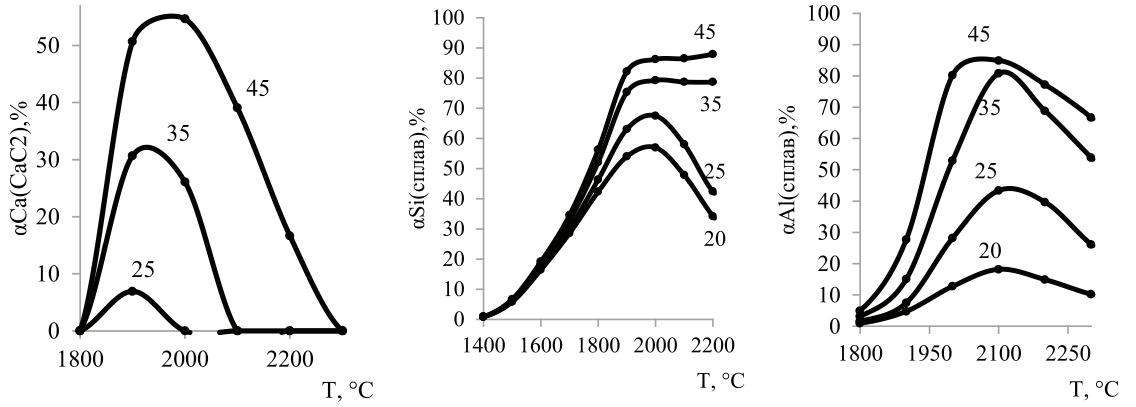


Рис. 3. Влияние температуры и углерода на равновесную степень распределения кальция, кремния и алюминия в системе базальт – nC. Цифры у линий – количество углерода от массы базальта %

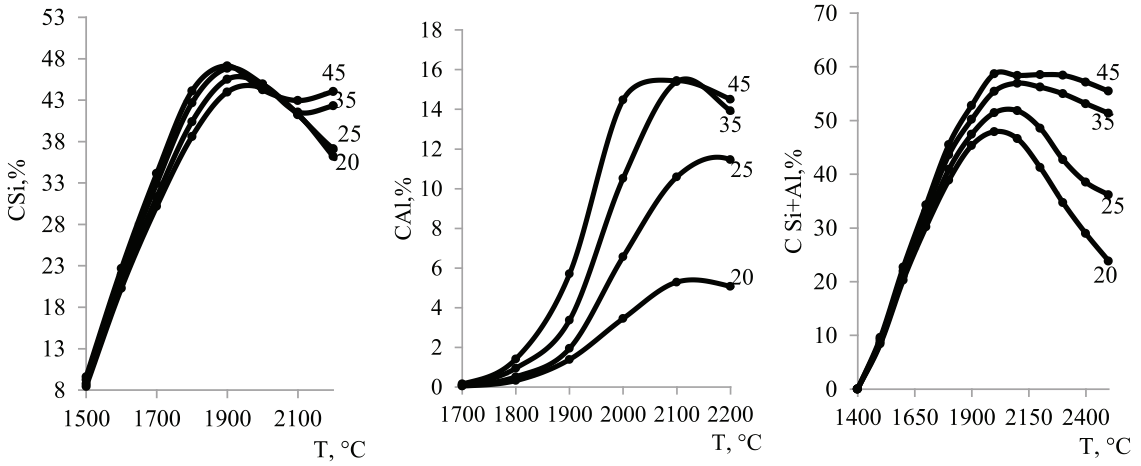


Рис. 4. Влияние температуры и количества углерода на содержание кремния, алюминия в сплаве. Цифры у линий – количество углерода, % от массы базальта

На рис. 4 приведено влияние температуры и количества углерода на массовое содержание в сплаве кремния (C_{Si}, %), алюминия (C_{Al}, %), ΣSiиAl (C_{Si+Al}) в температурном интервале 1700–1900 °С. Повышение количества углерода от 20 до 45 % приводит к увеличению C_{Si}. Так, при 1900 C_{Si} возрастает от 43,2 % до 46,2 %, C_{Al} при 2100 °С от 5,3 до 15,4 %, а C_{Si+Al} при 2100 °С – от 43,4 до 59,3 %. Однако с повышением температуры концентрация алюминия в сплаве снижается в виду его перехода в газ. При повышении температуры более 1900 °С влияние температуры и количества углерода на C_{Si} становится более сложным. Так, для 20 и 25 % углерода C_{Si} снижается при 2200 °С до 32–34 %, а для 35 – 45 %С через минимум при 2000 °С уменьшается до 42,6–44 %.

На рис. 5 приводится информация о влиянии температуры на содержание CaC_2 в карбиде (C_{CaC2}, %), из которого видно, что высокое C_{CaC2} (65,9–71,1 %) характерно для 45 % углерода в температурном интервале 2000–2200 °С. При этом литраж формируемого карбида кальция (L, л/кг) составляет 242,6–264,5 л/кг (рис. 6). Литраж карбида кальция рассчитывался по формуле [1]:

$$L = (372 \cdot C_{CaC2})/100. \quad (6)$$

Исходя из необходимости выполнения условий максимального извлечения кремния, алюминияв сплав и кальций в карбид кальция, оптимальными условиями следует признать температуру 2000 °С и количество углерода – 45 % от массы базальта. При этих условиях $\alpha_{Si(сплав)}$, $\alpha_{Al(сплав)}$ и $\alpha_{Ca(CaC2)}$ составляет соответственно 85,6; 80,5 и 54,7 %, формируемый карбид кальция содержит 71,1 % CaC_2 и обладает литражом равным 264,5 л/кг. Ферросплав при этом содержащий 43,6 % кремния и 14,4 % алюминия по ΣSi и Al можно отнести к ферросиликоалюминию марки ФС45А15 [11], а карбид кальция по ГОСТ 1460 – 2015 [12] к карбиду 1 и 2 сорта.

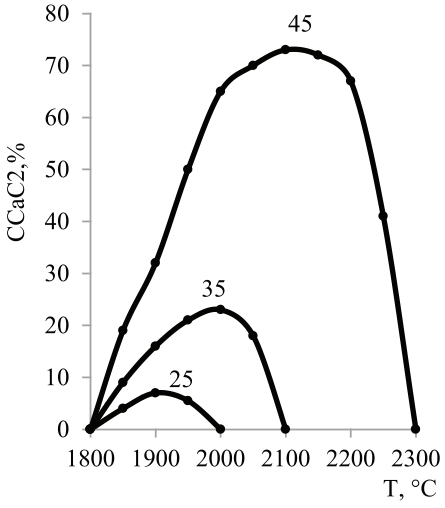


Рис. 5. Влияние температуры и количества углерода на содержание CaC_2 в карбиде. Цифры у линий – количество углерода, % от массы базальта

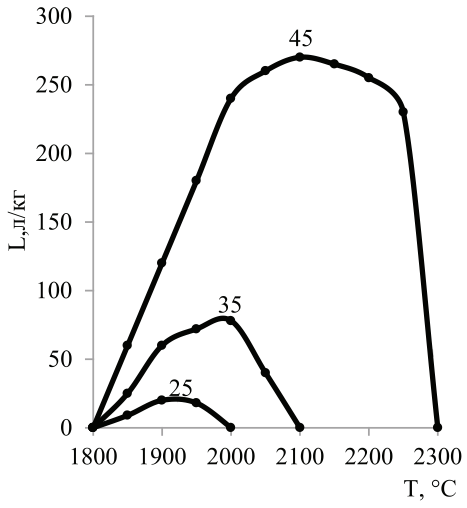


Рис. 6. Влияние температуры и количества углерода на литраж карбида кальция. Цифры у линий – количество углерода, % от массы базальта

На основании полученных результатов термодинамического моделирования взаимодействия базальта месторождения Даубаба с углеродом следует, что:

– образование CaC_2 в зависимости от количества углерода происходит в температурном интервале 1800–2300 °C; максимальная степень распределения кальция в CaC_2 (54,7 %) происходит при 2000 °C и 45 % углерода от массы базальта;

– увеличение количества углерода от 20 до 45 % приводит к возрастанию степени распределения кремния в сплав: максимальная степень распределения кремния в сплав: (85,6–89,3 %) происходит при 45 % углерода от массы руды в температурном интервале 1900–2300 °C;

– образующийся при 2000 °C и 45 % углерода ферросплав, содержащий 43,6 % кремния, 14,4 % алюминия, можно отнести к ферросиликоалюминию марки ФС45А15, а карбид кальция, обладающего литражом 264,5 л/кг соответствует 1 и 2 сорту карбида кальция.

Список литературы

1. Богданов С.П. Электротермические процессы и реакторы / С.П. Богданов, К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Э.Я. Соловейчик. – СПб.: Проспект науки, 2009. – 424 с.

2. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.

3. ГОСТ 27698-88. Печи для производства карбида кальция. Показатели энергопотребления. – М.: Стандартинформ, 2006. – 11 с.

4. Лекции.Ком // Технологические особенности работы печи [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://lektsii.com/2-67960.html (дата обращения: 03.03.2018).

5. Байбатша А.Б. Геология месторождений полезных ископаемых: учебник / А.Б. Байбатша. – Алматы: КазНТУ, 2008. – 368 с.

6. Пат. 2352531 Российская Федерация, МПК C03B37/05. Способ получения волокна из минерального сырья / Багрянцев Г.И., Корыхаев В.В., Кулагина Н.В., Стрижко Ю.В., Черников В.Е.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Огневая технология» (ООО «Огневая технология»). – № 2007129184/03; заявл. 30.07.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11. – 7 с.

7. Пат. 2381188 Российская Федерация, МПК C03C13/06. Базальтовое непрерывное волокно / Оснос С.П., Ахмадеев В.Ф.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Вулкан». – № 2008143634/03; заявл. 01.11.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. № 4. – 5 с.

8. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий: монография / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.

9. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ: учебное пособие / Ю.П. Удалов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 147 с.

10. Scientific Group Thermodata Europe [Электронный ресурс]. – URL: http://sgte.net/en/ (дата обращения: 03.01.2018).

11. ТУ 0820-011-14513884-2013. Ферросиликоалюминий. – Екатеринбург: ООО «УИС», 2013.

12. ГОСТ 1460 – 2013. Карбид кальция. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 30 с.