

# Термодинамическое моделирование фазового состава баритовых и боратовых руд при высокотемпературном нагреве

<sup>1</sup>АКБЕРДИН Александр Абдуллович, д.т.н., профессор, зав. лабораторией, akberdin\_38@mail.ru,

<sup>1</sup>КИМ Александр Сергеевич, д.т.н., главный научный сотрудник, Boron\_213@mail.ru,

<sup>2</sup>СУЛТАНГАЗИЕВ Руслан Бауыржанович, PhD, и.о. доцента, sulrus83@mail.ru,

<sup>1\*</sup>ОРЛОВ Алексей Сергеевич, PhD, старший научный сотрудник, wolftailer@mail.ru,

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, Казахстан, Караганда, ул. Ермакова, 63,

<sup>2</sup>НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова», Казахстан, Караганда, пр. Н. Назарбаева, 56,

\*автор-корреспондент.

**Аннотация.** Казахстан располагает большими запасами баритовых и боратовых руд. Первые в небольших объёмах используются при бурении нефтяных и газовых скважин в качестве компонента промывочной тяжелой жидкости. Что же касается боратовых руд, то ранее действующий в Атырауской области Индерский боратовый рудник остановлен, и отгрузка продукции не производится. В настоящей работе рассматривается возможность применения казахстанских баритовых и боратовых руд путем термодинамического моделирования их фазового состава и динамики его изменения в диапазоне температур 800–3000 К. Установлено, что переплав баритовой руды необходимо вести при температурах не менее 2150 К. В этом случае моделирование показывает полное удаление сульфатной серы и в результате взаимодействия  $BaSO_4$  с кварцем преобразование его в термодинамически стойкий ортосиликат бария  $Ba_2SiO_4$ . Доминирующей минеральной составляющей (55%) в боратовой руде является двуводный гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Взаимодействие сульфата кальция боратовой руды с кремнезёмом шихты приводит к удалению серы в газовую фазу в виде диоксида и появлению конденсированного двухкальциевого силиката. Полное удаление серы из боратовой руды происходит при более низкой температуре (1550 К), чем из баритового концентрата (2150 К). В переплавленной при 1550 К боратовой руде нет свободного  $V_2O_5$ . Он весь связан в бораты магния  $MgV_4O_7$ ,  $Mg_3V_2O_6$  и кальция  $Ca_2V_2O_5$ . Бораты магния имеют температуру плавления 1261–1639 К (988–1366°C), борат кальция – 1583 К (1310°C). Основной минеральной составляющей колеманита является пятиводный борат кальция  $2CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 5H_2O$ . Нагрев колеманита приводит к удалению гидратной влаги при 773 К и образованию безводных боратов кальция  $CaV_2O_4$ ,  $Ca_2V_2O_5$  и магния  $MgVO_4$ ,  $Mg_3V_2O_6$ , имеющих низкую температуру плавления. В диапазоне температур выпуска расплава из печи 1800–2000 К в нем доминируют  $Ca_2V_2O_5$  и  $MgVO_4$ . Присутствие в переплавленных материалах прочных соединений бария и бора позволяет рассматривать их как перспективный материал для защиты от жесткого гамма и нейтронного излучения и как средство для удаления из металлов мышьяка, серы, фосфора.

**Ключевые слова:** баритовая руда, боратовая руда, переплав, моделирование, фазовый состав, термодинамика, колеманит, стабилизация шлаков, температура плавления, защита от радиации.

**Введение.** Соединения бария и бора широко применяются в промышленности. Более 80% добываемого барита ( $BaSO_4$ ) используется при бурении нефтяных и газовых скважин в качестве компонента промывочной тяжелой жидкости. В Казахстане налажено производство различных марок ферросиликобария с использованием местных баритовых руд. Присутствие бария в рафинировочных флюсах позволяет удалять из металлов такие вредные вещества как сера, мышьяк, фосфор [1]. В атомной промышленности нашли применение тяжелые бетоны с барием для защи-

ты от проникающей радиации [2].

Бор давно известен как весьма эффективный легирующий элемент. Отличительной способностью бора является его высокий эффект воздействия при весьма низких концентрациях ( $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$ ). При таких содержаниях влияния бора, например, на прокаливаемость и вязкость низко- и среднелегированных сталей соответствует результату, который можно получить при легировании хромом, марганцем, молибденом или никелем, только в 100–300 раз превышающими добавки бора. Сказанное говорит о возможности

производства экономнолегированных марок сталей с бором с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Бор применяют в элементах защиты от проникающей радиации. Он примерно в 5000 раз лучше поглощает тепловые нейтроны, чем кремний и в 12000 раз, чем магний, являющихся составными частями бетонов. Характерно, что при включении в тяжёлый бетон борсодержащих добавок резко уменьшается и накопление в защите долгоживущих радиоактивных изотопов. Указанное выше свидетельствует о возможности значительного уменьшения необходимой толщины защиты, приводящего к сокращению материальных затрат. Однако борсодержащие бетоны и другие изделия с ним из-за высокой стоимости находят ограниченное использование на больших стационарных реакторах и чаще применяются для защиты на транспортных и в отдельных случаях исследовательских реакторах. Связано это с использованием в качестве источника бора весьма дорогостоящего (2 тыс. долларов США за 1 т) карбида бора ( $B_4C$ ), производимого тяжёлым электротермическим способом. Попытки применения дешёвых природных соединений бора успеха не имели из-за резкого падения прочности бетонов в результате нарушения щелочности бетона образующейся борной кислотой при затворении бетона водой. В настоящей работе полагали, что, как и в  $B_4C$ , бор необходимо зафиксировать в прочные соединения путем переплава боратовых руд. Для установления возможности этого полным термодинамическим анализом изучили динамику изменения фазового состава боратовых и баритовых руд в диапазоне температур 800-3000 К. Такой подход широко используется при создании новых материалов и технологий [3-7].

**Методика и результаты исследований.** Казахстан располагает 43% мировых запасов баритовых руд (Барит), 1,8% боратовых руд (Борат), а на рынке имеется высокого качества турецкий колеманит (Колеманит) (таблица).

С применением комплекса «Терра» изучили динамику изменения фазового состава этих материалов в диапазоне температур 800-3000 К. Комплекс обнаруживает фазы в количестве  $10^{-30}$ - $10^{-20}$  массовых долей. Для упрощения анализа учитывали фазы в количестве более  $10^{-3}$  массовых долей.

Баритовая руда содержит 83,4% сульфата бария ( $BaSO_4$ ), 10,6% кварца ( $SiO_2$ ), 2% оксида кальция ( $CaO$ ), 2,5% гематита ( $Fe_2O_3$ ) и 1,5% глинозема

( $Al_2O_3$ ). Сульфат бария ( $BaSO_4$ ) имеет температуру плавления 1853 К (1580°C). В процессе плавления он взаимодействует с другими компонентами баритовой руды, меняя её фазовый состав. Его в диапазоне температур 800-3000 К определили моделированием с использованием программного комплекса Терра. Установлено, что содержание главной составляющей руды – сульфата бария  $BaSO_4$  с подъёмом температуры снижается постепенно и полное удаление серы из изучаемого материала достигается при 2150 К (рисунок 1, кривая 1).

Происходит это по причине взаимодействия сульфата бария с имеющимся в шихте кварцем (кривая 2) по реакции



с образованием в качестве конденсированной фазы вначале дисиликата ( $BaSi_2O_5$ ), а в дальнейшем и ортосиликата бария ( $Ba_2SiO_4$ ). В образующемся материале имеется небольшое количество алюминатов кальция  $Ca_3Al_2O_6$  (кривая 14) и  $CaAl_2O_4$  (кривая 13), а также феррита кальция  $CaFe_2O_4$  (кривая 12), алюмината бария  $BaAl_2O_4$  (кривая 15) и двухкальциевого силиката (кривая 11).

Боратовая руда содержит 17% ашарита ( $MgHBO_3$ ), 10% гидробората ( $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ ), 3% иньойта ( $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$ ), 2,5% улексита ( $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ ), 55% гипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), 5% ангидрита ( $CaSO_4$ ), 5% глинистых минералов и 2,5% кальцита ( $CaCO_3$ ). Доминирующей минеральной составляющей (55%) в ней является двухводный гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Индерское месторождение боратовых руд имеет низкотемпературное (галогенное) происхождение. При высокотемпературном нагреве в печи фазовый состав руды меняется в результате взаимодействия её минералов между собой (рисунок 2).

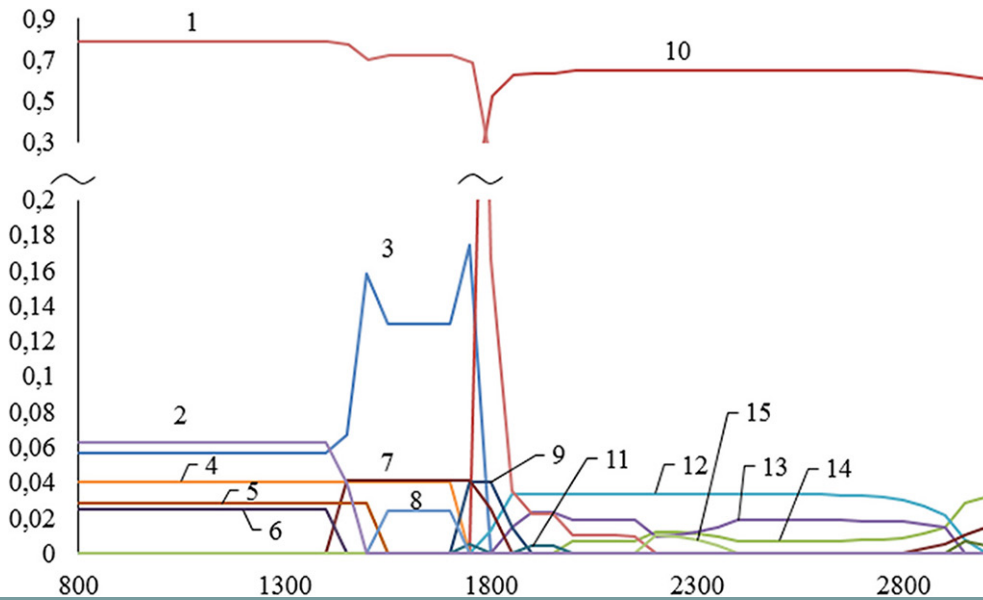
Взаимодействие сульфата кальция боратовой руды (рисунок 2, кривая 1) с кремнезёмом шихты (кривая 4) приводит к удалению серы в газовую фазу в виде диоксида и появлению конденсированного двухкальциевого силиката (кривая 11). Этот процесс может быть описан реакцией



Полное удаление серы из боратовой руды происходит при более низкой температуре (1550 К), чем из баритового концентрата (2150 К). В переплавленной при 1550 К боратовой руде нет

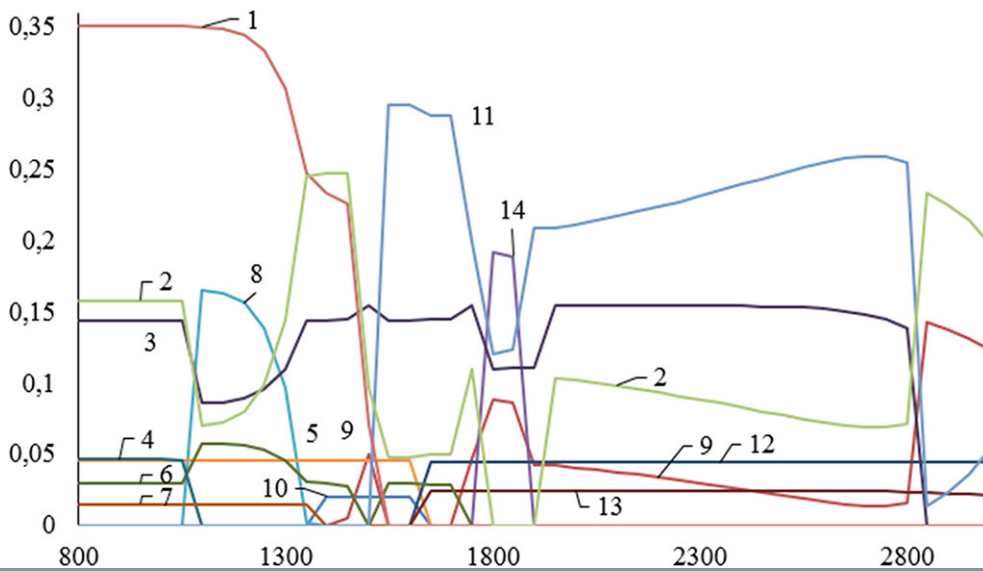
Химический состав баритовой, боратовой руды, колеманита

| Материал  | Химический состав, % |     |                  |                                |                               |                                |                  |                   |                   |
|-----------|----------------------|-----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|           | CaO                  | MgO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | BaSO <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> |
| Барит     | 2,0                  | -   | 10,6             | 1,5                            |                               | 2,5                            | -                | 83,4              |                   |
| Борат     | 8,52                 | 9,8 | 14,71            | 1,65                           | 7,58                          | 1,48                           | 21,21            |                   | 35,05             |
| Колеманит | 27,9                 | 3,6 | 5,63             | 0,69                           | 38,78                         |                                | 23,37            |                   |                   |



1 –  $\text{BaSO}_4$ , 2 –  $\text{SiO}_2$ , 3 –  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ , 4 –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , 5 –  $\text{CaSO}_4$ , 6 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7 –  $\text{FeSiO}_3$ , 8 –  $\text{CaSiO}_3$ , 9 –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , 10 –  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , 11 –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 12 –  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , 13 –  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , 14 –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 15 –  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$

Рисунок 1 – Фазовый состав баритовой руды



1 –  $\text{CaSO}_4$ , 2 –  $\text{CaSiO}_3$ , 3 –  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , 4 –  $\text{SiO}_2$ , 5 –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , 6 –  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ , 7 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 8 –  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , 9 –  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , 10 –  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , 11 –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 12 –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , 13 –  $\text{FeSiO}_3$ , 14 –  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

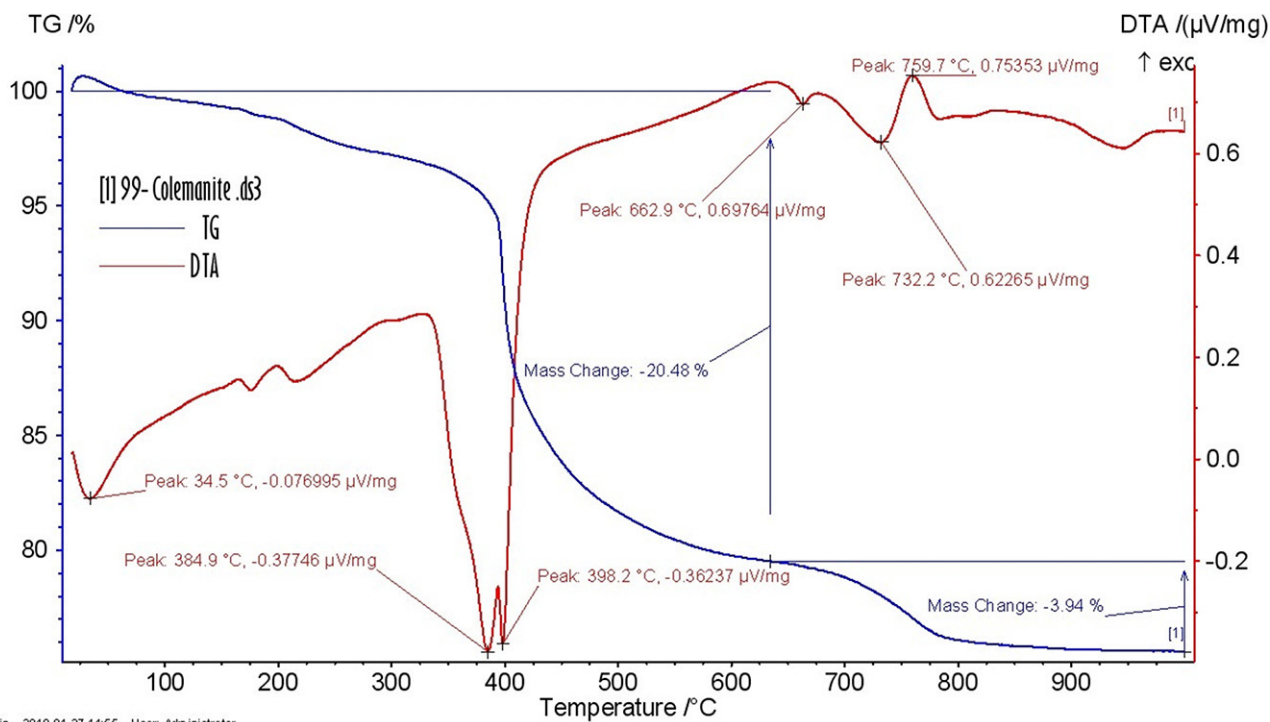
Рисунок 2 – Динамика изменения фазового состава боратовой руды с температурой

свободного  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Он весь связан в бораты магния  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  (кривая 6),  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  (кривая 3) и кальция  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  (кривая 9). Бораты магния имеют температуру плавления 1261-1639 К (988-1366°C), борат кальция – 1583 К (1310°C). Высокое отношение в руде  $\text{CaO}$  к  $\text{SiO}_2$  приводит к образованию двухкальциевого силиката  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (кривая 11). Он при остывании расплава претерпевает полиморфное превращение [8]. При этом её высокотемпературная  $\beta$ -форма переходит в низкотемпературную  $\gamma$ -форму с увеличением объёма на 12%, что может привести к разрушению защитного изделия. Присутствие в предлагаемых защитных изделиях боратовой руды должно обеспечить формирова-

ние в них стабильной формы двухкальциевого силиката и предотвратить их разрушение.

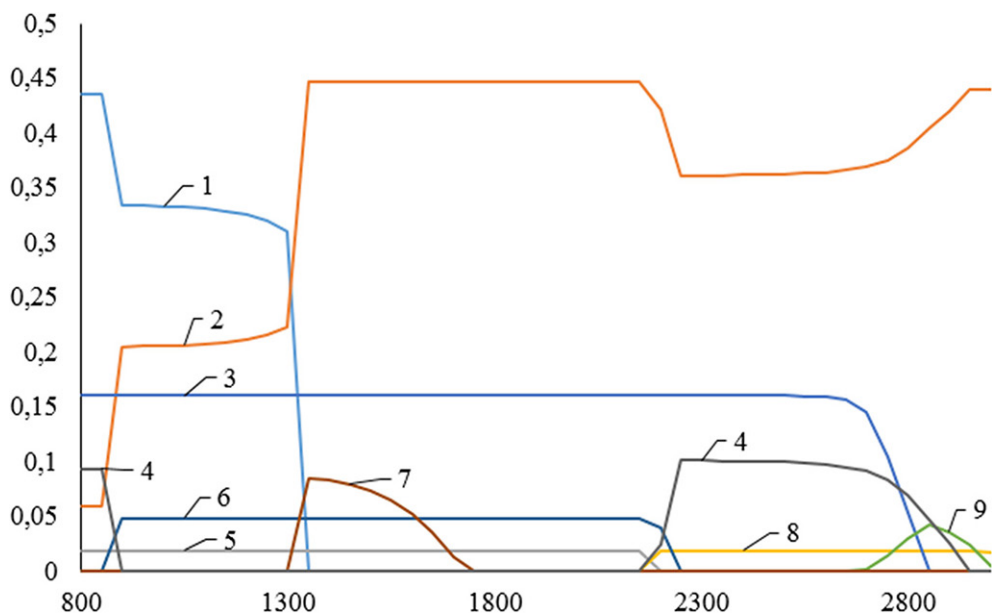
Основной минеральной составляющей колеманита является пятиводный борат кальция  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Нагрев колеманита приводит к удалению гидратной влаги при 773 К (рисунок 3) и образованию безводных боратов кальция  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  (рисунок 4, кривая 1),  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4$  (кривая 2) и магния  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  (кривая 3),  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  (кривая 9), имеющих низкую температуру плавления.

При высоких температурах имеет место переход  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  в  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  с выделением в газовую фазу  $\text{BO}_2$  [9]. Найдено небольшое (до 2%) количество анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (кривая 5), геленита



Main 2010-01-27 14:55 User: Administrator

Рисунок 3 – Дериватограмма прокалки колеманита



1 –  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ , 2 –  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , 3 –  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ , 4 –  $\text{CaSiO}_3$ , 5 –  $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ , 6 –  $\text{SiO}_2$ , 7 –  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 8 –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , 9 –  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$

Рисунок 4 – Фазовый состав колеманита в диапазоне температур 800-3000 К

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (кривая 8), волластонита  $\text{CaSiO}_3$  (кривая 4) и свободного кремнезёма  $\text{SiO}_2$  (кривая 6). В районе 1300К фиксируется появление свободного  $\text{B}_2\text{O}_3$  (кривая 7). По собственным исследованиям авторов настоящей работы при добавке к оксиду бора  $\text{BaO}$  он связывается в бораты бария [10]. Это позволяет рассчитывать на стабильность прочностных свойств защитных изделий.

Таким образом, с использованием метода полного термодинамического моделирования установлена динамика изменения фазового состава ба-

ритовых и боратовых руд в диапазоне температур 800-3000 К. Моделирование процесса показало термодинамически стабильные фазы. Это позволяет рассчитывать на использование их в средствах защиты от проникающей радиации в качестве крупного и мелкого заполнителя бетонов, а также применять для рафинирования черных и цветных металлов от вредных примесей. В дальнейшем планируется проведение экспериментальных исследований по полученным термодинамическим моделям.

Работа проведена в рамках программно-целевого финансирования НТП «Создание новых композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основе редких и редкоземельных элементов» Комитета индустриального развития Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Usoltsev A.A. Use of barium-strontium carbonatite for flux welding and surfacing of mining machines / International Scientific and Research Conference on Knowledge-Based Technologies in Development and Utilization of Mineral Resources (KTDMUR). – 2017. No. 84. – pp. 1245-1251.
2. Vu H.Q., Tran V.H., Le M.T. Radiation Shielding Properties Prediction of Barite used as Small Aggregate in Mortar / Engineering technology & applied science research. 2020. Vol. 10. No. 6. – pp. 6469-6475.
3. Mamontova S.G., Zelentsov S.Z. Thermodynamic estimation of the reaction implementation possibility of Beryllian indialite generation from oxides in the BeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system / 16th International Conference on Luminescence and Laser Physics Devoted to the 100th Anniversary of Irkutsk State University. – 2019. Vol. 2069. – pp. 645-649.
4. Kim M., Jung I. Coupled experimental phase diagram study and thermodynamic optimization of the Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in air // Calphad. – 2022. Vol. 76. – pp. 124-131.
5. Hruška V., Osipov A., Osipova M., Chromčíková M. Thermodynamic model and Raman spectra of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // Vibrational Spectroscopy. – 2019. Vol. 105. – pp. 205-214.
6. Utlak S., Besmann T. Thermodynamic assessment of the Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary and -ternary systems // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. Vol. 130. – pp. 251-268.
7. Fan X., Sua L.M., Cai G.M., Liu H.S., Jin Z.P. Experimental determination and thermodynamic calculation of BaO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // Calphad. – 2016. Vol. 55. Part 2. – pp. 281-293.
8. Swamy V., Jung I., Decterov S. Thermodynamic modeling of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. Vol. 355. – pp. 1679-1686.
9. Sheng C., Min J., Dong S., Joo H. Oxidation behavior of boron in 9CrMoCoB steel by CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroslag remelting (ESR) type slag // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. Vol. 17. – pp. 574-585.
10. Акбердин А.А., Карбаев М.М. Химические превращения при карботермическом восстановлении бария и бора из оксидов Изв. Вузов. Черная металлургия. – 2019. – № 11. – С. 846-851.

**Жоғары температуралы қыздыру кезінде барит және борат кендерінің фазалық құрамын термодинамикалық модельдеу**

<sup>1</sup>**АКБЕРДИН Александр Абдуллович**, т.ғ.д., профессор, зертхана меңгерушісі, akberdin\_38@mail.ru,

<sup>1</sup>**КИМ Александр Сергеевич**, т.ғ.д., бас ғылыми қызметкер, Boron\_213@mail.ru,

<sup>2</sup>**СУЛТАНГАЗИЕВ Руслан Бауыржанович**, PhD, доцент м.а., sulrus83@mail.ru,

<sup>1\*</sup>**ОРЛОВ Алексей Сергеевич**, PhD, аға ғылыми қызметкер, wolftailer@mail.ru,

<sup>1</sup>Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қазақстан, Қарағанды, Ермеков көшесі, 63,

<sup>2</sup>«Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Қазақстан, Қарағанды, Н. Назарбаев даңғылы, 56,

\*автор-корреспондент.

**Аңдатпа.** Қазақстанда барит және борат кендерінің үлкен қоры бар. Біріншісі мұнай және газ ұңғымаларын бұрғылау кезінде ауыр сұйықтықтың құрамдас бөлігі ретінде аз мөлшерде қолданылады. Борат кендеріне келетін болсақ, Атырау облысында бұрын жұмыс істеп тұрған Индер борат кеніші тоқтатылды және өнімді жөнелту жүргізілмейді. Осы жұмыста олардың фазалық құрамын және оның 800-3000 К температура диапазонындағы өзгеру динамикасын термодинамикалық модельдеу жолымен қазақстандық бариттік және бораттық кендерді қолдану мүмкіндігі қарастырылады. Барит кенін балқыту кем дегенде 2150 К температурада жүргізілуі керек екендігі анықталды. Бұл жағдайда сульфатты күкіртті толығымен алып тастауға және BaSO<sub>4</sub> с кварцпен әрекеттесу нәтижесінде оны Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> барийінің термодинамикалық тұрақты ортосиликатына айналдыруға болады. Борат кеніндегі басым минералды компонент (55%) CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O қоссулы гипс болып табылады. Борат кенінің кальций сульфатының шихта кремниймен әрекеттесуі күкірттің газ фазасына диоксид түрінде шығарылуына және конденсацияланған қоскальцийлі силикаттың пайда болуына әкеледі. Борат кенінен күкіртті толық жою барит концентратына (2150 К) қарағанда төмен температурада (1550 К) жүреді. Борат кені 1550 К-де еріген кезде бос B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> болмайды. Ол барлық магний бораты MgV<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> және кальций Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> байланысты. Магний бораттарының балқу температурасы 1261-1639 К (988-1366°C), кальций бораты – 1583 К (1310°C). Колеманиттің негізгі минералды құраушысы бессулы кальций бораты 2CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O болып табылады. Колеманиттің қызуы 773 К гидраттық ылғалдың кетуіне және төмен балқу температурасы бар кальций CaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> және магний MgVO<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> сусыз бораттарының пайда болуына әкеледі. 1800-2000 К пештен балқыманы шығару температурасының диапазонында онда Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> және MgVO<sub>4</sub> басым болады. Балқытылған материалдарда барий мен бордың берік қосылыстарының болуы оларды қатты гамма мен нейтрондық сәулеленуден қорғауға арналған перспективті материал ретінде және металдардан мышьяк, күкірт, фосфорды кетіруге арналған құрал ретінде қарастыруға мүмкіндік бе-

реді.

**Кілт сөздер:** барит кені, борат кені, балқыту, модельдеу, фазалық құрамы, термодинамика, колеманит, қождарды тұрақтандыру, балқу температурасы, радиациядан қорғау.

### **Thermodynamic Modeling of the Phase Composition of Barite and Borate Ores During High-temperature Heating**

<sup>1</sup>**AKBERDIN Alexander**, Dr. of Tech. Sci., Professor, Head of Laboratory, akberdin\_38@mail.ru,

<sup>1</sup>**KIM Alexander**, Dr. of Tech. Sci., Chief Researcher, Boron\_213@mail.ru,

<sup>2</sup>**SULTANGAZIYEV Ruslan**, PhD, Acting Associate Professor, sulrus83@mail.ru,

<sup>1\*</sup>**ORLOV Alexey**, PhD, Senior Researcher, wolftailer@mail.ru,

<sup>1</sup>Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Kazakhstan, Karaganda, Ermekov Street, 63,

<sup>2</sup>NPJSC «Abylkas Saginov Karaganda Technical University», Kazakhstan, Karaganda, N. Nazarbayev Avenue, 56,

\*corresponding author.

**Abstract.** Kazakhstan has large reserves of barite and borate ores. The former are used in small volumes when drilling oil and gas wells as a component of heavy drilling fluid. As for borate ores, the Indersk borate mine previously operating in the Atyrau region has been stopped, and products are not being shipped. In this paper, we consider the possibility of expanding the scope of application of Kazakh barite and borate ores by remelting them to remove unwanted impurities and impart the necessary physical properties. In this paper, the possibility of using Kazakhstani barite and borate ores by thermodynamic modeling of their phase composition and dynamics of its change in the temperature range 800-3000 K is considered. It has been established that the remelting of barite ore must be carried out at temperatures of at least 2150 K. In this case, it is possible to completely remove sulfate sulfur and, as a result of the interaction of  $BaSO_4$  with quartz, transform it into a thermodynamically stable barium orthosilicate  $Ba_2SiO_4$ . The dominant mineral component (55%) in borate ore is gypsum dihydrate  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . The interaction of calcium sulfate of borate ore with the silica of the charge leads to the removal of sulfur into the gas phase in the form of dioxide and the appearance of condensed dicalcium silicate. Complete removal of sulfur from borate ore occurs at a lower temperature (1550 K) than from barite concentrate (2150 K). There is no free  $B_2O_3$  in borate ore remelted at 1550 K. It is all connected to magnesium borates  $MgB_4O_7$ ,  $Mg_3B_2O_6$  and calcium  $Ca_2B_2O_5$ . Magnesium borates have a melting point of 1261-1639 K (988-1366°C), calcium borate – 1583 K (1310°C). The main mineral component of colemanite is calcium borate pentahydrate  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Heating of colemanite leads to the removal of hydrated moisture at 773 K and the formation of anhydrous calcium borates  $CaB_2O_4$ ,  $Ca_2B_2O_5$  and magnesium  $MgBO_4$ ,  $Mg_3B_2O_6$ , which have a low melting point. In the temperature range of melt outlet from the furnace 1800-2000 K, it is dominated by  $Ca_2B_2O_5$  and  $MgBO_4$ . The presence of stable compounds of barium and boron in the remelted materials makes it possible to consider them as a promising material for protection against hard gamma and neutron radiation and as a means for removing arsenic, sulfur, and phosphorus from metals.

**Keywords:** barite ore, borate ore, remelting, modeling, phase composition, thermodynamics, colemanite, slag stabilization, melting point, radiation protection.

## REFERENCES

1. Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Usoltsev A.A. Use of barium-strontium carbonatite for flux welding and surfacing of mining machines / International Scientific and Research Conference on Knowledge-Based Technologies in Development and Utilization of Mineral Resources (KTDMUR). – 2017. No. 84. – pp. 1245-1251.
2. Vu H.Q., Tran V.H., Le M.T. Radiation Shielding Properties Prediction of Barite used as Small Aggregate in Mortar / Engineering technology & applied science research. 2020. Vol. 10. No. 6. – pp. 6469-6475.
3. Mamontova S.G., Zelentsov S.Z. Thermodynamic estimation of the reaction implementation possibility of Beryllian indialite generation from oxides in the  $BeO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system / 16th International Conference on Luminescence and Laser Physics Devoted to the 100th Anniversary of Irkutsk State University. – 2019. Vol. 2069. – pp. 645-649.
4. Kim M., Jung I. Coupled experimental phase diagram study and thermodynamic optimization of the  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $Fe_2O_3$  system in air // Calphad. – 2022. Vol. 76. – pp. 124-131.
5. Hruška B., Osipov A., Osipova M., Chromčíková M. Thermodynamic model and Raman spectra of  $BaO$ - $B_2O_3$  glasses // Vibrational Spectroscopy. – 2019. Vol. 105. – pp. 205-214.
6. Utlak S., Besmann T. Thermodynamic assessment of the  $Na_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $B_2O_3$  pseudo-binary and -ternary systems // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. Vol. 130. – pp. 251-268.
7. Fan X., Sua L.M., Cai G.M., Liu H.S., Jin Z.P. Experimental determination and thermodynamic calculation of  $BaO$ - $In_2O_3$ - $B_2O_3$  system // Calphad. – 2016. Vol. 55. Part 2. – pp. 281-293.
8. Swamy V., Jung I., Decterov S. Thermodynamic modeling of the  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  system // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. Vol. 355. – pp. 1679-1686.
9. Sheng C., Min J., Dong S., Joo H. Oxidation behavior of boron in 9CrMoCoB steel by  $CaF_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $B_2O_3$  electroslag remelting (ESR) type slag // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. Vol. 17. – pp. 574-585.
10. Akberdin A.A., Karbaev M.M. Himicheskie prevrashheniya pri karbotermicheskom vosstanovlenii barija i bora iz oksidov [Chemical transformations during the carbothermal reduction of barium and boron from oxides] Izv. Vuzov. Chernaja metallurgija. – 2019. – No. 11. pp. 846-851.