

УДК 536:669.168

## ИЗУЧЕНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. А. Салина<sup>a, b, \*</sup>, В. И. Жучков<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: valentina\_salina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 08.06.2021 г.

Для изучения возможности процесса восстановления элементов многокомпонентной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  проведено термодинамическое моделирование в жидком состоянии. Параметры исходного состояния системы: интервал температур ( $t$ ) 1500–1800°C с шагом 100°C, общее давление системы 0.1 МПа и количество азота 2.24 м<sup>3</sup>. Цель работы – изучение влияния количества пыли газоочистки, добавленной к руде, на процесс восстановления элементов при выплавке феррохрома. Состав оксидной системы соответствовал хромовой руде (38%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 11.1% FeO; 0.17% CaO; 15%  $\text{SiO}_2$ ; 29.7% MgO; 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и пыли газоочисток (15.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 7.5% FeO; 0.8% CaO; 67.3%  $\text{SiO}_2$ ; 7.2% MgO; 1.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при получении феррохрома среднеуглеродистого. Количество пыли в смеси составило 0; 5; 10; 20%. В качестве восстановителя использовали углерод. Расход восстановителя увеличен на 10% от стехиометрии на восстановление Fe и Cr и на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома, кремния. Моделирование проведено с применением ПК HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu, Финляндия). В базу данных введены термодинамические данные соединения CrO(II), уточнены существующие в базе данных термодинамические характеристики соединений:  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , SiC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Установлено, что повышение температуры расплава с 1500 до 1700°C увеличивает степень восстановления хрома ( $\eta_{\text{Cr}}$ ) с 90.2 до 94.8% при различном содержании пыли в системе. Повышение количества пыли в смеси с 0 до 20% снизило  $\eta_{\text{Cr}}$ . При этом наибольшее значение  $\eta_{\text{Cr}}$  характерно для системы без пыли и равно 94.8% при  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2) = 2.0$  и  $t = 1700^\circ\text{C}$ . Определены химические составы металлического и шлакового расплавов. Содержание [Cr] составило 64–65.6% при температуре расплава 1700°C. Результаты моделирования могут быть использованы при анализе восстановительных процессов хромосодержащих систем и технологии получения сплавов.

**Ключевые слова:** состав, система, углерод, температура, теплота, расплав, фаза, термодинамическое моделирование, степень восстановления, жидкофазное состояние

DOI: 10.31857/S023501062105011X

### ВВЕДЕНИЕ

Металлургическое производство характеризуется образованием больших объемов техногенных отходов как побочных продуктов технологического процесса. Наибольшая часть отходов представлена шлаками, пылью циклонов и газоочистных сооружений, шламами, а также ферросплавным газом. Более 80% всех отходов производства являются конкурентоспособными с используемым сырьем и содержат такие элемен-

ты, как железо, марганец, хром, кальций, магний, которые могут быть вовлечены в металлургический передел в качестве шихтовых материалов [1–3].

В шлаковых отвалах России накоплено более 300 млн тонн шлаков металлургического производства, которые должны подлежать переработке по существующим технологиям [4–6]. Примерно 94% всего объема ферросплавов производится в рудовосстановительных электропечах непрерывным углетермическим процессом, в результате которого образуется значительное количество отходов. При объеме выплавки ~2 млн тонн всех видов ферросплавов образуется ~1 млн тонн шлаков и ~130 тыс тонн пыли и шламов [7, 8].

Шлаки производства высокоуглеродистого феррохрома высокопрочные и применяются в виде щебня в дорожном строительстве, а шлаки низко- и среднеуглеродистого феррохрома при остывании рассыпаются в порошок фракции <0.1 мм из-за образования двухкальциевого силиката ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). После магнитной сепарации они складируются на отвалах либо используются в виде различных добавок [9, 10].

В литературе приведены данные о продуктах карботермического процесса восстановления хрома [11–13], кинетической модели процесса [14], технологиях получения окатышей [15], высокоуглеродистого феррохрома [16] и проволоки [17] с применением хромовых отходов (шлак, пыль газоочисток).

Авторами работы [11] изучен процесс восстановления элементов системы Fe–Cr–O углеродом и термодинамически определены возможные продукты. Установлено, что больше раствора Fe–Cr–C и меньше остаточного содержания углерода получается при высоких температурах и низких соотношениях  $n_C : n_O$  (исходное молярное отношение C к O в образце). На начальной стадии процесса восстановления образуются карбиды металлов, а раствор Fe–Cr–C, когда степень восстановления достаточно высокая.

Проведен термодинамический анализ реакций восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (наполнитель порошковой проволоки) углеродом в стандартном состоянии и в условиях, отличных от стандартных, авторами работы [12]. Определено, что при протекании восстановительных реакций образуются карбиды хрома. Термодинамически вероятным является процесс образования хрома как компонента наплавочной ванны при температуре 2227°C. Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеет наивысшую реакционную способность в жидком состоянии. Наиболее вероятно участие углерода в восстановительном процессе при прямом восстановлении.

Авторами работы [13] проведено исследование термодинамики взаимодействия компонентов пыли газоочистки электросталеплавильной печи с твердым углеродом с применением программного комплекса Terra. Определены металлы, которые восстанавливаются до температуры 1200°C: Fe, Zn, Pb, Na, K, Cu, Cd. Процесс взаимодействия железа с углеродом начинается при температурах выше 650°C с образованием цементита, а в твердой фазе в виде металла остается при более высоких температурах.

В работе [14] разработана и представлена кинетическая модель карботермического процесса восстановления оксида хрома из шлака при получении нержавеющей стали. Химический состав шлака, %: 38.1 CaO; 23.9  $\text{SiO}_2$ ; 13.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 17.2 MgO; 1.2 FeO; 2 MnO; 4.1  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Определены минимальные значения температур для получения конечной концентрации оксида хрома в шлаке 1.2; 1; 0.8%. Модель позволяет определять наиболее важные параметры процесса, время обработки и температуру, которые имеют большое значение при карботермическом процессе восстановления для снижения концентрации оксида хрома в шлаке.

В работе [15] представлена технология и приведены результаты получения комплексных хромовых окатышей с заданными физико-химическими свойствами для выплавки хромовых ферросплавов в электродуговых печах. Мелкодисперсный хромовый концентрат Донского ГОКа ( $\geq 50\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), железистую (~10% Fe и 60%  $\text{SiO}_2$ ) и/или высокожелезистую (~25% Fe и 25%  $\text{SiO}_2$ ) диатомитовую руду Муголжарской

группы месторождений, шлаки рафинированного феррохрома и кокс АО “Сары-Арка” с последующим окатыванием и спеканием использовали в составе шихты. Уменьшение температуры обжига окатышей с 1350 до 1200°C для получения неметаллизированных окатышей возможно при содержании 3% кокса в составе шихты без существенного изменения аппаратурно-технологического оформления процесса обжига. Химический состав полученных окатышей, %: 44 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6.08 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 18.65 SiO<sub>2</sub>; 12.48 FeO; 1.57 CaO; 9.95 MgO; 7.27 остальное. Средняя прочность при температуре обжига окатышей, Н/окатыш: 1050°C – 2893; 1100°C – 3971.7; 1150°C – 4511.1; 1200°C – 5325.

Разработана технология получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием до 30–70% антрацита ( $P^d - 0.016\%$ ,  $S^d - 0.15\%$ ) в навеске шихтовых материалов в качестве частичной замены традиционного кокса авторами работы [16]. В качестве шихтовых материалов использовали: хромовую руду, металлоконцентрат, шлак ферросилиция, хромовые отходы, отсева кварцита, хромовые брикеты. При использовании в качестве восстановителя кокса и антрацита (30–50% на колошу) коэффициент извлечения хрома составил 84.4% и 84.7% при применении кокса и угля.

Изготовление порошковых проволок на основе пыли газоочистки производства феррохрома рассмотрено в работе [17]. Порошки кремния, алюминия и пыли газоочистки алюминиевого производства используются как восстановители в количестве не менее 27%. Определено, что усвоение хрома в наплавленном слое полностью зависит от коэффициента заполнения порошковой проволоки.

В работах [18, 19] приведены результаты термодинамического моделирования процесса восстановления хрома с применением в составе системы шлака феррохрома низкоуглеродистого. Определено изменение степени восстановления хрома от температуры и количества шлака, а также химические составы и содержание продуктов процесса восстановления.

Авторами [20] приведены данные об извлечении хрома из шлака высокоуглеродистого феррохрома методом магнитной сепарации, измерении вязкости шлака системы CaO–SiO<sub>2</sub>–CrO [21] и применении феррохромного шлака в черной металлургии при получении огнеупорных материалов, керамики и в строительстве [22].

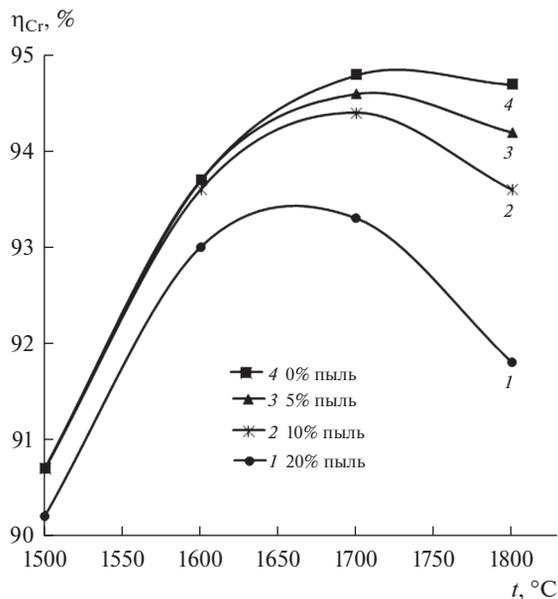
Представленный литературный обзор показал область применения отходов производства при получении металлопродукции (окатыши, феррохром, проволока). Однако физико-химические процессы восстановления в многокомпонентной неорганической оксидной системе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом термодинамического моделирования изучены недостаточно. Не обнаружено данных о применении в составе шихты пыли газоочисток при выплавке феррохрома среднеуглеродистого (ФХСУ). В связи с этим в статье рассмотрен процесс восстановления элементов из оксидов углеродом с применением в качестве исходных материалов хромовой руды и пыли газоочисток ФХСУ. Использование отходов ферросплавного производства, в частности хромсодержащей пыли газоочисток, имеет важное значение для экологии производства.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Целью настоящей работы является изучение карботермического процесса восстановления элементов многокомпонентной системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидком состоянии (1500–1800°C) методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование процесса восстановления элементов системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с применением в качестве восстановителя углерода проведено по следующим вариантам:

1) изучение влияния температуры процесса ( $t$ ) в интервале 1500–1800°C на степень восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) в металлический расплав из состава хромовой руды и 0; 5; 10; 20% пыли газоочисток ФХСУ (рис. 1);



**Рис. 1.** Изменение степени восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) в металлическом расплаве от температуры ( $t$ ) при содержании 0; 5; 10; 20% пыли газоочисток.

2) определение влияния количества пыли на степень восстановления хрома при температуре 1700°C (рис. 2);

3) изучение влияния количества пыли в смеси на состав металлического (рис. 3а) и оксидного расплавов (рис. 3б) при температуре 1700°C.

Химический состав пыли ФХСУ, %: 15.5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7.5 FeO; 0.8 CaO; 67.3 SiO<sub>2</sub>; 7.2 MgO; 1.7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В табл. 1 приведены химические составы смесей при различных соотношениях компонентов системы.

В качестве восстановителя использовали углерод, расход которого увеличен на 10% от стехиометрически необходимого на полное восстановление железа и хрома и на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома и кремния.

Для проведения термодинамического моделирования использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu, и основанный на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [23]. Равновесный состав многокомпонентной системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определен с применением подпрограммы “Equilibrium Compositions”. Исходные параметры для проведения термодинамического моделирования: интервал температур 1500–1800°C

**Таблица 1.** Химические составы компонентов системы, %

Соотношение руда : пыль	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(CaO + MgO)/ (SiO <sub>2</sub> )	MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100 : 0	38	11	0.2	15	29.8	6	2.0	5.0
95 : 5	36.8	10.9	0.23	17.7	28.57	5.8	1.6	4.9
90 : 10	35.8	10.8	0.26	20.2	27.34	5.6	1.4	4.9
80 : 20	33.5	10.3	0.32	25.48	25.3	5.1	1.0	5.0

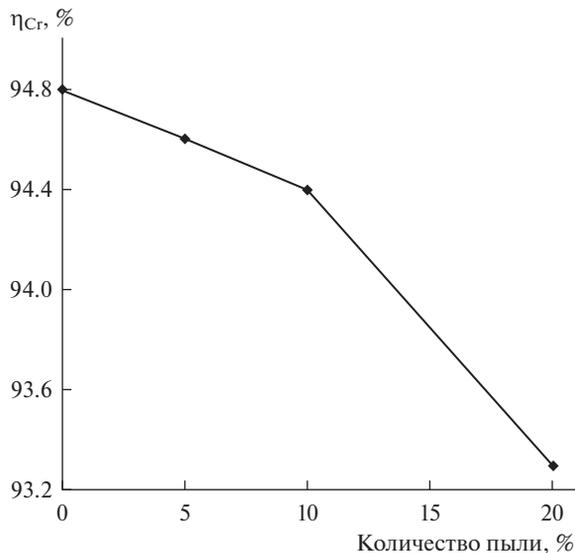


Рис. 2. Изменение степени восстановления хрома от количества пыли при температуре расплава 1700°C.

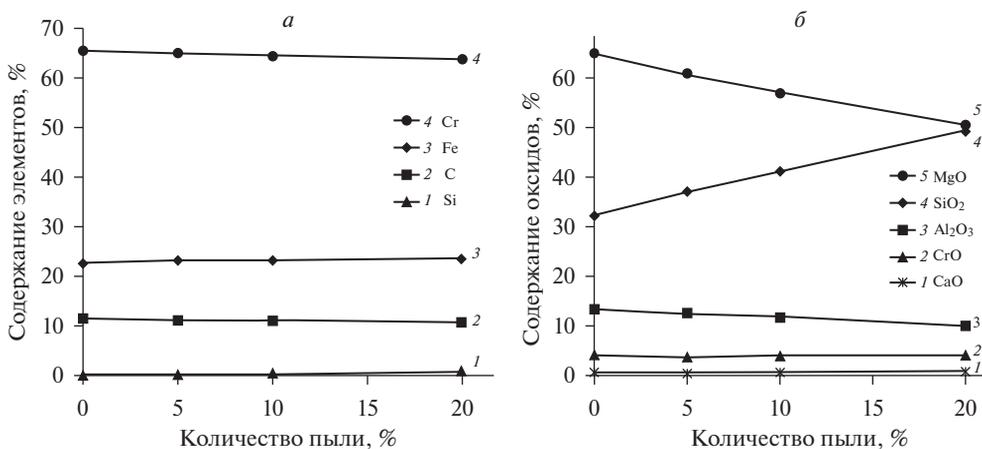


Рис. 3. Изменение содержания элементов в металлическом (а) и оксидном расплавах (б) от количества пыли в смеси при температуре 1700°C.

с шагом 100°C, общее давление 0.1 МПа, количество азота ( $N_2$ ) в системе 2.24 м<sup>3</sup>. В базу данных ПК HSC Chemistry 6.12 введены термодинамические характеристики оксида хрома  $CrO(II)$ , скорректированы существующие в базе данных термодинамические константы соединений:  $CaCr_2O_4$ ,  $Fe_3C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $SiC$  [24].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В жидком состоянии системы развиваются реакции взаимодействия оксида хрома с углеродом, реакционная способность которого увеличивается с повышением температуры. Основным восстановителем  $Cr_2O_3$  является твердый углерод. Хром с углеродом обра-

**Таблица 2.** Уравнения  $\Delta_r G^\circ(T)$  реакций восстановления оксидов хрома углеродом

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \cdot \Delta S^\circ(T)$ , кДж/моль	Температура, при которой $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ , °C
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13/3\text{C} = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{CO}$	$730940 - 511.68 \cdot T$	1157
$2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 18/7\text{C} = 4/21\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$	$511128 - 364.57 \cdot T$	1130
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 81/23\text{C} = 2/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 3\text{CO}$	$749452 - 526.47 \cdot T$	1151
$2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 4/3\text{Cr} + 2\text{CO}$	$546624 - 360.8 \cdot T$	1240
$3(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) + 3\text{C} = 3\text{Fe} + 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$	$491490 - 415.3 \cdot T$	912
$\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + \text{MgO} + 3\text{CO}$	$720350 - 520.8 \cdot T$	1273

зует прочные карбиды, которые являются носителями углерода:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\Delta G^\circ(298.15) = -81.169 \pm 6.276$  кДж/моль),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ( $\Delta G^\circ(298.15) = -163.176 \pm 8.368$  кДж/моль) и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ( $\Delta G^\circ(298.15) = -347.272 \pm 8.368$  кДж/моль) [24]. Термодинамические характеристики ( $\Delta_r G^\circ(T)$ ) реакций восстановления оксидов хрома углеродом приведены в табл. 2 [25, 26].

Из приведенных данных в табл. 2 следует, что температуры равновесия реакций образования карбидов ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) в расплаве не существенно отличаются, что объясняется близким значением термодинамической прочности (энергией Гиббса) всех трех карбидов. Происходит науглероживание жидкофазного металлического расплава вследствие образования карбидов железа, хрома и получение высокоуглеродистого феррохрома [27].

Содержание оксидов железа в расплаве облегчает процесс восстановления хрома из-за снижения температуры плавления сплава [24–26, 28] и уже при 1100°C наблюдается его восстановление из расплава  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—C—Fe}$ , тогда как без железа хром при указанной температуре не восстанавливается [28]. Присутствие железа в расплаве улучшает условия восстановления кремния [25].

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления элементов многокомпонентной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—FeO—CaO—SiO}_2\text{—MgO—Al}_2\text{O}_3$  с применением в качестве восстановителя углерода представлены в виде графических зависимостей (рис. 1–3). На рис. 1 показана температурная зависимость степени восстановления хрома при содержании в системе 0; 5; 10; 20% пыли.

На рис. 1 показано, что повышение температуры расплава с 1500 до 1700°C увеличивает степень восстановления хрома. Это объяснимо тем, что химические реакции карботермического процесса восстановления хрома (табл. 2) эндотермические, т.е. протекают с поглощением теплоты термодинамической системой при постоянном давлении, смещая ее равновесное состояние в сторону образования продуктов реакций. При этом степень восстановления хрома увеличилась на 4% для шихты без пыли (0%), на 3.9; 3.7 и 3.1% для систем с 5; 10 и 20% пыли соответственно. Уменьшение степени восстановления хрома в интервале температур 1700–1800°C, в основном, для систем с 5; 10 и 20% пыли объясняется снижением основности шлака  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$  с 1.6 до 1.0 (табл. 1). Повышение содержания кремнезема снизило активности компонентов  $\text{CaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в оксидном расплаве, образуя прочные силикаты кальция ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ).

Увеличение в термодинамической системе содержания пыли с 0 до 20% снижает степень восстановления хрома с 94.8 до 93.3% (рис. 2). Это связано со снижением суммарного содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе (до 33.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 20% пыли, см. табл. 1). При содержании 5% пыли в системе степень восстановления хрома практически не изменилась. Самая высокая  $\eta_{\text{Cr}}$ , равная 94.8%, получена для расплава с 0% оксидной составляющей (пыли) при основности шлака 2.0 и температуре 1700°C. Увеличение содержания кремнезема с 15 до 25.5% в системе, как флюсующего компонента, не оказало влияния на повышение степени восстановления хрома в расплав.

На рис. 3 показано изменение содержания элементов в металлическом и оксидном расплавах при температуре 1700°C. Повышение количества пыли до 20% снижает содержание хрома в расплаве с 65.6 до 64% (рис. 3а), что связано с уменьшением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в суммарной смеси и степени восстановления хрома с 94.8 до 93.3% (рис. 2). Содержание железа в металле увеличивается незначительно с 22.7 до 23.9% при степени восстановления 99.9%. Согласно термодинамической прочности оксидов восстановление хрома протекает после железа и соответствует данным, полученным авторами работ [25, 26, 28]. Количество углерода в металле уменьшается незначительно и составляет 11.5–11.1%. Содержание кремния в металле также мало изменяется (0.26–0.99%).

Химический состава шлака, образованного в процессе восстановления, в основном представлен такими фазовыми составляющими, как  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}$  и  $\text{CaO}$  (рис. 3б). С повышением количества пыли в системе увеличивается содержание  $\text{SiO}_2$  в 1.5 раза (с 28.1 до 43.1%) и незначительно  $\text{CaO}$  и  $\text{CrO}$ , а количество  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается. Изменение состава оксидной системы связано с вносимыми пылью компонентами.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что при получении углеродистого феррохрома в рудной части шихты можно использовать пыль газоочисток после окускования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления элементов многокомпонентной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $\text{FeO}$ – $\text{CaO}$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  углеродом при изменении ее состава из-за ввода оксидных составляющих (пыли газоочисток феррохрома среднеуглеродистого) в количестве 0; 5; 10 и 20% в состав системы показали, что повышение температуры процесса расплава с 1500 до 1700°C увеличивает степень восстановления хрома. Уменьшение основности шлака  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$  с 2.0 до 1.0 снижает  $\eta_{\text{Cr}}$  в металлический расплав. Повышение количества пыли с 0 до 20% снижает степень восстановления хрома и его содержание с 65.6 до 64% в сплаве. Определено, что наибольшее значение степени восстановления хрома, равное 94.8%, получено для системы с 0% пыли при  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2) = 2.0$  и температуре 1700°C. Процесс восстановления железа и хрома протекает через образование карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Расчетным путем определены химический состав металлического и оксидного расплавов жидкофазного процесса восстановления. Пыль газоочисток приведенного состава в количестве до 20% может использоваться в рудной части шихты при выплавке углеродистого феррохрома без заметного изменения показателей процесса плавки. При разработке технологии получения хромовых ферросплавов с вовлечением в металлургический передел отходов производства могут быть использованы полученные результаты термодинамического моделирования для жидкого состояния системы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24027.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin L.D., Dyachok N.G., Vashchenko A.V., Shentsov A.I., Kutran' V.I. // *Steel in Translation*. 2019. 49. № 7. P. 472–477. <https://doi.org/10.3103/S0967091219070064>
2. Темников В.В., Калимулина Е.Г., Тлеугабулов Б.С. Анализ образования и переработки металлургических отходов в АО “ЕВРАЗ НТМК” // *Черные металлы*. 2018. № 7. С. 32–37.
3. Буторина И.В., Буторина М.В. Обзор технологий утилизации отходов горно-металлургической отрасли // *Черные металлы*. 2018. № 12. С. 44–49.
4. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Щерабаков Е.Н. Стабилизация распадающихся ферросплавных и сталеплавильных шлаков // *Тр. науч.-практ. конф. “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы”*. Екатеринбург. 2018. С. 342–345.
5. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Щерабаков Е.Н. Существующие способы переработки и направления использования ферросплавных шлаков // *Тр. науч.-практ. конф.*

- “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы”. Екатеринбург. 2018. С. 346–350.
6. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году”. Дата обращения 17.03.2020.  
[http://www.mnr.gov.ru/docs/o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii/gosudarstvennyy\\_doklad\\_o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii\\_v\\_2016\\_/](http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2016_/)
  7. Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. // *Metallurgist*. 2015. **58**. № 11–12. P. 1064–1070.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-015-0041-5>
  8. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Sychev A.V. // *Russian Metallurgy*. 2020. № 6. P. 662–666.  
<https://doi.org/10.1134/S003602952006018X>
  9. Кушнерев И.В., Оржех М.Б., Либанов Б.Б., Коротеев С.А., Платонов А.А., Плюхин В.В. Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада // *Новые огнеупоры*. 2018. № 4. С. 44.
  10. Kozlov V.V., Shevchik A.P., Suvorov S.A., Arbozova N.V., Kuznetsov D.V. // *Refractories and industrial ceramics*. 2019. **59**. № 5. P. 502–506.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00262-9>
  11. Zhang Yang-ling, Liu Y., Wei Wen-jie // *International journal of minerals, metallurgy and materials*. 2013. **20**. № 10. P. 931–940.  
<https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1>
  12. Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. // *Steel in Translation*. 2019. **49**. P. 843–847.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091219120052>
  13. Doronin I.E., Svyazhin A.G. // *Metallurgist*. 2013. **57**. № 1–2. P. 41–48.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-013-9688-y>
  14. Leuchtenmüller M., Antrekowitsch J., Steinlechner S. // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019. **50B**. № 5. P. 2221–2228.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01649-2>
  15. Bondarenko I.V., Tastanov E.A. // *Metallurgist*. 2019. **62**. № 11–12. P. 1213–1218.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0>
  16. Kaliaqparov A.G., Baltabaev S.R., Strakhov V.M., Mukhtar A.A. // *Metallurgist*. 2017. **61**. № 9–10. P. 765–769.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-018-0561-x>
  17. Козырев Н.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н., Крюков Р.Е., Михно А.Р. Изучение свойств порошковой проволоки на основе пыли газоочистки феррохрома // *Черная металлургия*. 2019. **75**. № 3. С. 365–372.  
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-3-365-372>
  18. Жучков В.И., Салина В.А., Заякин О.В., Сычев А.В. Изучение влияния температуры и состава оксидной системы на восстановление хрома методом термодинамического моделирования // *Тр. V-й науч.-практ. конф. “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР”*. Екатеринбург: УрО РАН. 2020. С. 212–215.
  19. Салина В.А., Жучков В.И., Сычев А.В. Термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  // *Расплавы*. 2020. № 6. С. 608–615.
  20. Bai Z.T., Zhang Z.A., Guo M., Hou X.M., Zhang M. // *Material Research Innovations*. 2015. № 5. P. 113–118.  
<https://doi.org/10.1179/1432891714z.0000000001065>
  21. Wu T., Yuan F., Zhang Ya. // *ISIJ International*. 2018. **58**. № 2. P. 367–369.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-558>
  22. Sahu N., Biswas A., Gajanan U Kapure // *Mineral processing and extractive metallurgy review*. 2016. **37**. № 4. P. 211–219.  
<https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1168415>
  23. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
  24. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: Академия наук СССР. М.: Академия наук СССР, 1979. IX.; 1970. IV. Ч. I.; 1974. VII. Ч. I.; 1972. VI. Ч. I.; 1971. V.
  25. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия. 1985.
  26. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия. 1988.
  27. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Металлургия хрома. М.: ЭЛИЗ. 1999.
  28. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarvoi K.I. // *Steel in Translation*. 2013. **43**. № 6. P. 379–382.  
<https://doi.org/10.3103/S096709121306017X>

**STUDY OF CARBOTHERMAL REDUCTION PROCESS  
OF ELEMENTS OF THE  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  SYSTEM  
BY THE METHOD OF THERMODYNAMIC SIMULATION**

**V. A. Salina<sup>1,2</sup>, V. I. Zhuchkov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

To study the possibility of the reduction process of elements from the multicomponent  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  liquid system the thermodynamic simulation was made. The system initial state parameters were: the temperature range ( $t$ ) 1500–1800°C with the step of 100°C, the total pressure 0.1 MPa and the amount of nitrogen of 2.24 m<sup>3</sup>. The purpose of the work is to study the effect of the amount of dust of gas purifications in the charge on the process of producing ferrochrome. The composition of the oxide system corresponded to chrome ore (38%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 11.1% FeO; 0.17% CaO; 15%  $\text{SiO}_2$ ; 29.7% MgO; 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and gas treatment dust (15.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 7.5% FeO; 0.8% CaO; 67.3%  $\text{SiO}_2$ ; 7.2% MgO; 1.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) during smelting of medium-carbon ferrochrome. The amount of added dust was 0; 5; 10; 20%. The carbon was used a reducing agent. The consumption of reducing agent was increased by 10% of the stoichiometry for the reduction of Fe and Cr and by 8% of the metal mass for the formation of iron, chromium and silicon carbides. The simulation was performed using the HSC Chemistry 6.12 software package developed from Outokumpu, Finland. The thermodynamic data of CrO(II) compound were entered into the software package's database. The thermochemical characteristics of compounds  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , SiC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . It was found that increasing the melt temperature from 1500 to 1700°C increases the degree of chromium reduction ( $\eta_{\text{Cr}}$ ) from 90.2 to 94.8% for various dust contents in the system. An increase in the amount of dust in the system from 0 to 20% decreased  $\eta_{\text{Cr}}$ . Moreover, the largest  $\eta_{\text{Cr}}$  value is characteristic of the composition of the system no dust and is equal to 94.8% at  $(\text{CaO}) + \text{MgO}/(\text{SiO}_2) = 2.0$  and melt temperature 1700°C. The chemical compositions of metal and slag melts are determined. The Cr content in the metal was 64–65.6%. The simulation results can be used in the analysis of reduction processes of chromium-containing systems and alloys production technology.

*Keywords:* composition, system, carbon, temperature, heat, melt, phase, thermodynamic simulation, degree of reduction, liquid phase state

## REFERENCES

1. Nikitin L.D., Dyachok N.G., Vashchenko A.V., Shentsov A.I., Kutran' V.I. // *Steel in Translation*. 2019. **49**. № 7. P. 472–477.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091219070064>
2. Temnikov V.V., Kalimulina E.G., Tleugabulov B.S. Analiz obrazovaniya i pererabotki metallurgicheskikh othodov v AO "EVRAZ NTMK" [Analysis of the formation and processing of metallurgical waste in the JSC "EVRAZ NTMP"] // *Chernye metally*. 2018. № 7. P. 32–37. [In Russian].
3. Butorina I.V., Butorina M.V. Obzor tekhnologij utilizacii othodov gorno-metallurgicheskoy otrasli [Review of waste disposal technologies for the mining and metallurgical industry] // *Chernye metally*. 2018. № 12. P. 44–49. [In Russian].
4. Demin B.L., Sorokin Yu.V., Smirnov L.A., Shcherabakov E.N. Stabilizaciya raspadayushchihsya ferrosplavnyh i staleplavil'nyh shlakov [Stabilization of decaying ferroalloy and steelmaking slag] // *Tr. nauch.-prakt. konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennyh fundamental'nyh issledovanij i NIOKR: Ferrosplavy"*. Yekaterinburg, 2018. P. 342–345. [In Russian].
5. Demin B.L., Sorokin Yu.V., Smirnov L.A., Shcherabakov E.N. Sushchestvuyushchie sposoby pererabotki i napravleniya ispol'zovaniya ferrosplavnyh shlakov [Existing methods of processing and directions of use of ferroalloy slags] // *Tr. nauch.-prakt. konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennyh fundamental'nyh issledovanij i NIOKR: Ferrosplavy"*. Yekaterinburg, 2018. P. 346–350. [In Russian].
6. Gosudarstvennyj doklad "O sostoyanii i ob ohrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federacii v 2015 godu" [About the state and environmental protection of the Russian Federation in 2015]. Date of the application 17.03.2020. [http://www.mnr.gov.ru/docs/o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okru](http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okru)

- zhayushchey\_sredy\_rossiyskoy\_federatsii/gosudarstvennyy\_doklad\_o\_sostoyanii\_i\_ob\_okhrane\_okruzhayushchey\_sredy\_rossiyskoy\_federatsii\_v\_2016\_/ [In Russian].
7. Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. // *Metallurgist*. 2015. **58**. № 11–12. P. 1064–1070.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-015-0041-5>
  8. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Sychev A.V. // *Russian Metallurgy*. 2020. № 6. P. 662–666.  
<https://doi.org/10.1134/S003602952006018X>
  9. Kushnerev I.V., Orzhekh M.B., Libanov B.B., Koroteev S.A., Platonov A.A., Plyuhin V.V. Stabilizatsiya shlakov vnepechnoj obrabotki stali ot silikatnogo raspada [Stabilization of slags of steel ladle treatment from silicate decomposition] // *Novye ognepuory*. 2018. № 4. P. 44. [In Russian].
  10. Kozlov V.V., Shevchik A.P., Suvorov S.A., Arbozova N.V., Kuznetsov D.V. // *Refractories and industrial ceramics*. 2019. **59**. № 5. P. 502–506.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00262-9>
  11. Zhang Yang-ling, Liu Y., Wei Wen-jie // *International journal of minerals, metallurgy and materials*. 2013. **20**. № 10. P. 931–940.  
<https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1>
  12. Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. // *Steel in Translation*. 2019. **49**. P. 843–847.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091219120052>
  13. Doronin I.E., Svyazhin A.G. // *Metallurgist*. 2013. **57**. № 1–2. P. 41–48.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-013-9688-y>
  14. Leuchtenmüller M., Antrekowitsch J., Steinlechner S. // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019. **50B**. № 5. P. 2221–2228.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01649-2>
  15. Bondarenko I.V., Tastanov E.A. // *Metallurgist*. 2019. **62**. № 11–12. P. 1213–1218.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0>
  16. Kaliakparov A.G., Baltabaev S.R., Strakhov V.M., Mukhtar A.A. // *Metallurgist*. 2017. **61**. № 9–10. P. 765–769.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-018-0561-x>
  17. Kozyrev N.A., Usol'cev A.A., Prudnikov A.N., Kryukov R.E., Mihno A.R. Izuchenie svojstv poroshkovoj provoloki na osnove pyli gazoochistki ferrohroma [Study of the properties of flux-cored wire based on dust of gas purifications from ferrochrome] // *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tehnicheskoi i ekonomicheskoi informacii*. 2019. **75**. № 3. P. 365–372. [In Russian].  
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-3-365-372>
  18. Zhuchkov V.I., Salina V.A., Zayakin O.V., Sychev A.V. Izuchenie vliyaniya temperatury i sostava oksidnoj sistemy na vosstanovlenie hroma metodom termodinamicheskogo modelirovaniya [Study of the effect of temperature and composition of the oxide system on the reduction of chromium by the method of thermodynamic simulation] // *Tr. V-j nauch.-prakt. konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR"*. Yekaterinburg: UrO RAN. 2020. P. 212–215. [In Russian].
  19. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Sychev A.V. Termodinamicheskoe modelirovanie karbotermicheskogo processa vosstanovleniya hroma iz oksidnoj sistemy  $Cr_2O_3-FeO-CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$  [Thermodynamic simulation of the carbothermal process of chrome reduction from the  $Cr_2O_3-FeO-CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$  oxide system] // *Raspavy*. 2020. № 6. P. 608–615. [In Russian].
  20. Bai Z.T., Zhang Z.A., Guo M., Hou X.M., Zhang M. // *Material Research Innovations*. 2015. № 5. P. 113–118.  
<https://doi.org/10.1179/1432891714z.0000000001065>
  21. Wu T., Yuan F., Zhang Ya. // *ISIJ International*. 2018. **58**. № 2. P. 367–369.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-558>
  22. Sahu N., Biswas A., Gajanan U Kapure // *Mineral processing and extractive metallurgy review*. 2016. **37**. № 4. P. 211–219.  
<https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1168415>
  23. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
  24. Glushko V.P. Termicheskie konstanty veshchestv [Thermal constants of substances]. M.: Akademiya nauk SSSR. 1979. IX.; 1970. IV. Ch. I.; 1974. VII. Ch. I.; 1972. VI. Ch. I.; 1971. V. [In Russia].
  25. Ryss M.A. Proizvodstvo ferrosplavov [Production of ferroalloys]. M.: Metallurgiya. 1985. [In Russia].
  26. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Teoiya i tehnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology for the production of ferroalloys]. M.: Metallurgiya. 1988. [In Russian].
  27. Gasik M.I., Lyakishev N.P. Metallurgiya khroma [Chromium metallurgy]. M.: ELIZ. 1999 [In Russian].
  28. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. // *Steel in Translation*. 2013. **43**. № 6. P. 379–382.  
<https://doi.org/10.3103/S096709121306017X>