

УДК 536+669.18

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Si–Ni–Cr  
МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**© 2019 г. В. А. Салина<sup>а, \*</sup>, В. И. Жучков<sup>а, \*</sup>, О. В. Заякин<sup>а, \*\*</sup><sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, 620016 Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

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

\*\*e-mail: zferro@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2018

Приведены результаты термодинамического моделирования процесса восстановления элементов системы, содержащей, мас. %: 40 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 21 FeO; 15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 SiO<sub>2</sub>; 16 MgO; 2 CaO; 0.006 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при увеличении содержания CaO до основности 3.15. В качестве восстановителя – ферросиликоникель (28% Fe, 65% Si; 7% Ni). Для моделирования использован программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu Research Oy (Финляндия), в базу данных которого введены новые термодинамические константы для соединения CrO и скорректированы – CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что повышение степени восстановления хрома на 32.7% (с 64 до 95.1%) происходит в интервале увеличения основности шлака с 0.07 до 1.86. Рациональная основность шлака составляет 1.86–1.9. Повышение расхода восстановителя от 0.5 до 1.05  $m_{\text{восст}}$  позволяет увеличить степень восстановления хрома на 52.4% и достигнуть значения 95.1%. Химический состав полученного металла, мас. %: 50.4 Cr; 1.97 Si; 3.3 Ni; 0.21 Al; 0.0050 P; Fe – остальное. Результаты моделирования могут быть использованы для расчета процесса восстановления элементов хромовой руды с использованием ферросиликоникеля.

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, система, силикотермия, основность, расход восстановителя, степень восстановления, ферросиликохромникель.

DOI: 10.1134/S0235010619010183

**ВВЕДЕНИЕ**

Основным способом воздействия на свойства металла является ее обработка ферросплавами. Для получения нержавеющей, кислотостойких, жаропрочных и других марок стали используют хром- и никельсодержащие ферросплавы, применение которых позволяет получать металлоизделия с высокими механическими свойствами (прочность, пластичность, упругость и т.д.). Получение ряда ферросплавов производится металлургическим способом с применением в качестве восстановителя кремния, который используется при производстве низкоуглеродистых марок ферросплавов (феррохрома, феррованадия, ферромарганца и т.д.) [1, 2]. В литературе имеются работы, посвященные изучению карбо- и металлургического процесса получения феррохрома [3–6].

Однако сведений о металлургических процессах восстановления элементов оксидных систем, кремнием ферросиликоникеля, нового вида ферросплавов [7], недостаточно. Актуальной задачей исследований является применение комплексного сплава кремния – ферросиликоникеля в качестве восстановителя металлов из хроморудных материалов и шлаков аргоно-кислородного процесса получения нержавеющей стали. В этой связи проведено термодинамическое моделирование (ТМ) силикотермического 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> ферро-

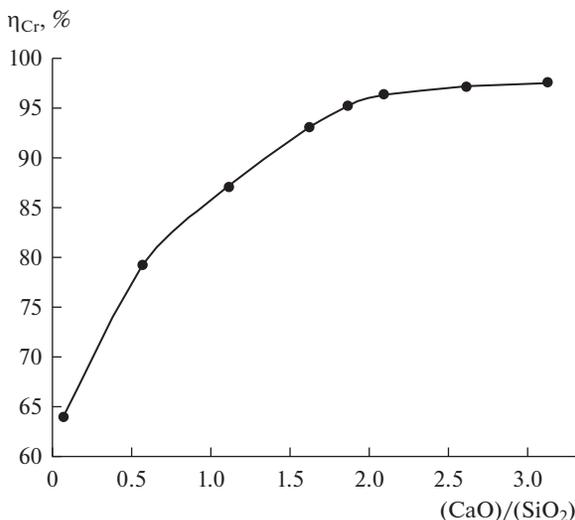


Рис. 1. Изменение степени восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) в зависимости от основности шлака  $(CaO)/(SiO_2)$ .

силиконикелем для изучения влияния основности шлака  $(CaO)/(SiO_2)$  и расхода восстановителя.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для проведения термодинамических расчетов процесса восстановления хрома в качестве оксидной системы использовали состав, близкий к концентрации хромовой руды, содержащий, мас. %: 40  $Cr_2O_3$ , 21 FeO, 5  $SiO_2$ , 16  $Al_2O_3$ , 16 MgO, 2 CaO, 0.006  $P_2O_5$  и восстановитель – ферросиликоникель, мас. %: 65 Si, 28 Fe, 7 Ni. Методом ТМ было изучено влияние основности (от 0.07 до 3.15) оксидного расплава и расхода восстановителя (от 0.5 до  $2.5m_{восст}$ ) (где “ $m_{восст}$ ” – количество восстановителя, стехиометрически необходимого на восстановление хрома и железа) на степень восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) при температуре 1973 К и давлении 1 атм.

Для моделирования применяли программный комплекс (ПК) HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu Research Oy (Финляндия) [8], в базу данных которого введено химическое соединение – двухвалентный оксид хрома (CrO) с соответствующими термодинамическими характеристиками и скорректированы существующие в базе данных термодинамические константы соединения хромита кальция –  $CaCr_2O_4$ . ПК HSC Chemistry 6.12 основан на минимизации свободной энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики. Равновесный состав многокомпонентной оксидной и металлической систем определен с применением модуля “Равновесные составы”. Газовая фаза системы содержала  $2.24 \text{ м}^3 \text{ N}_2$  в качестве нейтральной добавки для ускорения вычислительной процедуры поиска равновесного состава.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТМ процесса восстановления элементов хромой руды кремнием ферросиликоникеля представлены в виде графических зависимостей (рис. 1 и 2). На рис. 1 показано изменение степени восстановления хрома в зависимости от основности шлака  $(CaO)/(SiO_2)$  при температуре 1973 К и расходе восстановителя  $1.05m_{восст}$ . Уста-

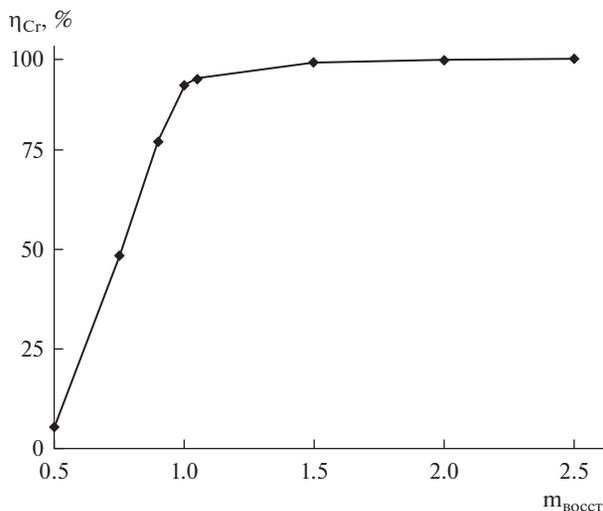


Рис. 2. Изменение степени восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) в зависимости от расхода восстановителя  $m_{восст.}$

новлено, что повышение основности шлака с 0.07 до 3.15 способствует увеличению степени восстановления хрома с 64 до 97.4% соответственно.

Необходимо отметить, что наибольшее повышение степени восстановления хрома (на 32.7%) происходит в интервале основности шлака с 0.07 до 1.86. Рациональные условия процесса восстановления хрома кремнием обеспечиваются в интервале основности шлака 1.86–1.9, достигая 95–96% степени восстановления хрома при использовании кремния на 94–95%. Последующее увеличение основности способствует плавному повышению степени восстановления хрома.

Состав металла и шлака, образующихся в процессе силикотермического восстановления элементов из оксидного расплава, зависят от содержания исходных шихтовых материалов, степени восстановления элементов и их улета в газовую фазу [9, 10].

На рис. 2 представлена зависимость степени восстановления хрома от расхода восстановителя  $m_{восст.}$  при основности шлака равной 1.86 и температуре 1973 К. Определено, что повышение расхода восстановителя от 0.5 до  $1.05m_{восст.}$  позволяет увеличить степень восстановления хрома на 52.4% и достигнуть значения 95.1%, которое близко к промышленным показателям плавки. Последующее увеличение расхода восстановителя до 2.5 незначительно повысило степень восстановления хрома (на 4.9%). Состав полученного ферросплава, мас. %: 50.4 Cr; 3.3 Ni; 1.97 Si; Fe – остальное.

### ВЫВОДЫ

Проведено термодинамическое моделирование системы  $Cr_2O_3$ –FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с применением в качестве восстановителя кремния ферросиликоникеля. Установлено, что увеличение основности шлака и расхода восстановителя повышает степень восстановления хрома. Рациональная основность шлака составляет 1.86–1.9, а расход восстановителя –  $1.05m_{восст.}$ , что позволяет получить степень восстановления хрома 95.1% при температуре 1973 К. Результаты моделирования могут быть использованы для расчета процесса восстановления элементов хромовой руды с использованием ферросиликоникеля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект № 16-03-00092).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рысс М. А. Производство ферросплавов. М.: Metallurgy. 1985. 344 с.
2. Лякишев Н. П., Гасик М. И. Metallurgy of chromium. M.: Moscow "Eliz". 1999. 582 с.
3. Gal'perin L. L., Zayakin O. V., Ostrovskij Ya. I., Kirichenko N. F., Zhuchkov V. I. Particularities in production of high-carbon ferrochrome // *Сталь*. 2003. № 11. С. 47–49.
4. Танклевская Н. М., Михайлов Г. Г. Термодинамический анализ возможности получения низкоуглеродистого феррохрома из местных руд // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: сб. тр. XII Российского семинара. Курган: Изд-во Курган. гос. универ. 2014. С. 42–44.
5. Zhang Yang-ling, Liu Yang, Wei Wen-jie. Carbothermal reduction process of the Fe–Cr–O system // *International journal of minerals, metallurgy and materials*. 2013. 20. № 10. P. 931–940.
6. Gutierrez-Paredes J., Romero-Serrano A., Plascencia-Barrera G., Vargas-Ramirez M., Zeifert B., Arredondo-Torres V. Chromium oxide reduction from slag by silicon and magnesium // *Steel research int*. 2005. 76. № 11. P. 764–768.
7. Заякин О. В., Жучков В. И. Получение и свойства новых никелевых сплавов // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: сб. науч. тр. IV международ. науч.-техн. конференции. Красноярск: Изд-во ГОУ ВПО "ГУЦМИЗ". 2006. С. 379–381.
8. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY. 2002.
9. Салина В. А., Заякин О. В., Жучков В. И. Термодинамическое моделирование процесса получения комплексного сплава системы Fe–Cr–Ni для выплавки нержавеющей стали // IX Торайгыровские чтения: сб. материалов международ. науч.-практ. конференции. Павлодар: Павлодарский государственный университет им. С. Торайгыров. 2017. С. 102–107.
10. Салина В. А., Заякин О. В., Жучков В. И. Изучение силикотермического способа получения комплексных никель-, хромсодержащих ферросплавов методом термодинамического моделирования // *Наука и техника Казахстана*. 2017. № 3–4. С. 85–90.

### Studying the Processes of Producing Alloys of the System of Fe–Si–Ni–Cr Thermodynamic Modeling

V. A. Salina<sup>1</sup>, V. I. Zhuchkov<sup>1</sup>, O. V. Zayakin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016 Russia, Yekaterinburg, Amundsena st., 101*

The results of thermodynamic modeling of the process of restoring the elements of a system containing, masses, are given. %: 40 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 21 FeO; 15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 SiO<sub>2</sub>; 16 MgO; 2 CaO; 0.006 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with increasing CaO content to basicity 3.15. Ferrosilicone (28% Fe, 65% Si; 7% Ni) is used as a reducing agent. For the simulation, the HSC Chemistry 6.12 software package developed by Outokumpu Research Oy (Finland) was used, the database of which introduced new thermodynamic constants for the CrO compound and corrected for CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. It has been established that an increase in the degree of chromium reduction by 32.7% (from 64 to 95.1%) occurs in the interval of increasing the basicity of slag from 0.07 to 1.86. The rational basicity of slag is 1.86–1.9. Increased consumption of reducing agent from 0.5 to 1.05m<sub>red</sub> allows to increase the degree of chromium recovery by 52.4% and reach a value of 95.1%. The chemical composition of the resulting metal, wt %: 50.4 Cr; 1.97 Si; 3.3 Ni; 0.21 Al; 0.0050 P; Fe—the rest. The simulation results can be used to calculate the process of restoring elements of chrome ore using ferrosiliconickel.

**Keywords:** thermodynamic modeling, system, silicothermia, basicity, reducing agent consumption, reduction degree, ferrosilicochromic nickel

## REFERENCES

1. Ryss M.A. Production of ferroalloys [*Proizvodstvo ferrosplavov*]. М.: Metallurgiya. 1985. 344 p. [In Rus.].
2. Lyakishev N.P., Gasik M.I. Chromium metallurgy [*Metallurgiya khroma*]. М.: Moskva "Eliz". 1999. 582 p. [In Rus.].
3. Gal'perin L.L., Zayakin O.V., Ostrovskiy Ya.I., Kirichenko N.F., Zhuchkov V.I. Particularities in production of high-carbon ferrochrome // *Steel*. 2003. № 11. P. 47–49.
4. Tanklevskaya N.M., Mikhaylov G.G. Thermodynamic analysis of the possibility of obtaining low-carbon ferrochrome from local ores [*Termodinamicheskiy analiz vozmozhnosti polucheniya nizkouglerodistogo ferrokroma iz mestnykh rud*] // Computer simulation of the physicochemical properties of glasses and melts: XII Russian Seminar. Kurgan. 2014. P. 42–44. [In Rus.].
5. Zhang Yang-ling, Liu Yang, Wei Wen-jie. Carbothermal reduction process of the Fe–Cr–O system // *International journal of minerals, metallurgy and materials*. 2013. 20. № 10. P. 931–940.
6. Gutierrez-Paredes J., Romero-Serrano A., Plascencia-Barrera G., Vargas-Ramirez M., Zeifert B., Arredondo-Torres V. Chromium oxide reduction from slag by silicon and magnesium // *Steel research int.* 2005. 76. № 11. P. 764–768.
7. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. Obtaining and properties of new nickel alloys [*Polucheniye i svoystva novykh nikelovykh splavov*] // Modern technologies for the development of mineral resources: collection of articles. Scientific.-tech. conference. Krasnoyarsk: Izd-vo GOU VPO "GUTSMIZ". 2006. P. 379–381. [In Rus.].
8. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY. 2002.
9. Salina V.A., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. Thermodynamic modeling of the process of obtaining a complex alloy of the Fe–Cr–Ni system for smelting stainless steel [*Termodinamicheskoye modelirovaniye protsessa polucheniya kompleksnogo splava sistemy Fe–Cr–Ni dlya vyplavki nerzhavayushchey stali*] // IX Toraiyrovskie readings: Coll. materials international. scientific-practical conference. Pavlodar: S. Toraiyrov Pavlodar State University. 2017. P. 102–107. [In Rus.].
10. Salina V.A., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. Study of the silicothermic method of producing complex nickel-, chromium-containing ferroalloys by thermodynamic modeling [*Izucheniye silikotermicheskogo sposoba polucheniya kompleksnykh nikel'-, khromsoderzhashchikh ferrosplavov metodom termodinamicheskogo modelirovaniya*] // *Science and Technology of Kazakhstan*. 2017. № 3–4. P. 85–90. [In Rus.].