

УДК 669.18: 621.74.55

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СИСТЕМАХ

*Рыбенко И.А., к.т.н., доцент кафедры прикладных информационных технологий
и программирования (rybenkoi@gambler.ru)*

Нохрина О.И., д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов (mchmsis@mail.ru)

Рожихина И.Д., д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов (mchmsis@mail.ru)

Голодова М.А., к.т.н., доцент кафедры механики и машиностроения (golodova_ma@mail.ru)

*Цымбал В.П., д.т.н., профессор консультант кафедры прикладных информационных технологий
и программирования (tsymbal33@mail.ru)*

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Одним из перспективных направлений совершенствования существующих технологий является разработка технологий легирования и модифицирования стали оксидными, в том числе и природными материалами. Такими материалами являются барийстронций-содержащие карбонатные руды, никелевые концентраты и конвертерный ванадиевый шлак, использование которых позволяет получать металл с улучшенными свойствами, в то же время из процесса исключается стадия получения ферросплавов и лигатур, характеризующаяся значительными затратами. Для совершенствования существующих металлургических процессов требуются значительные исследования, которые можно осуществить с использованием методов термодинамического моделирования. В статье приведены результаты термодинамического моделирования в элементарных системах процессов восстановления бария, стронция, ванадия и никеля из их оксидов различными восстановителями. Полученные результаты позволили выяснить принципиальную возможность реализации процессов микролегирования и модифицирования стали недорогими материалами и определить тип и оптимальные расходы восстановителя. В качестве инструмента при термодинамическом моделировании использовали программный комплекс «Терра», который позволяет на основе принципа максимума энтропии определять равновесный состав многокомпонентной гетерогенной системы для высокотемпературных условий. В качестве восстановителей рассматривали углерод, кремний и алюминий. Проведены исследования влияния температуры и расходов восстановителей на условия и режимы процессов восстановления металлов. Результаты исследования процессов восстановления бария и стронция показали, что в качестве восстановителя при применении оксидных барийсодержащих материалов для обработки сталей предпочтительней использовать кремний или алюминий. Определены оптимальные расходы восстановителей, обеспечивающие максимальную степень восстановления бария и стронция. Проведены исследования и подтверждена возможность восстановления никеля углеродом. Результаты исследования процесса восстановления ванадия подтвердили реализуемость процесса как отдельно кремнием и углеродом, так и совместным углеродотермическим восстановлением, при котором углерод является преобладающим восстановителем. Использование полученных результатов позволит разрабатывать новые ресурсосберегающие технологии с использованием оксидных материалов для легирования, микролегирования и модифицирования расплавов системы Fe–C.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, элементарная система, процесс восстановления, оптимальный режим.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-91-98

В современном металлургическом производстве одним из перспективных направлений является микролегирование и модифицирование стали оксидными, в том числе и природными материалами [1]. Такими материалами являются барийстронцийсодержащие карбонатные руды, никелевые концентраты и конвертерный ванадиевый шлак, использование которых позволяет получать металл с улучшенными свойствами, в то же время из процесса исключается стадия получения ферросплавов и лигатур, характеризующаяся значительными затратами. Разработка технологий прямого легирования требует предварительных исследований в области восстановления металлов из оксидных систем.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса восстановления бария, стронция, никеля и ванадия из их оксидов различными типами восстановителей – углеродом, кремнием и алюминием, целью которого является определение возможности использования углеродосодержащего материала (кок-сика), ферросилиция и алюминия при прямом легировании и модифицировании стали в ковше вышеперечисленными материалами и определение оптимальных условий осуществления этого процесса.

Решение задачи по определению условий восстановления металлов из оксидов осуществлялось с использованием методов термодинамического моделирования

на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах [2, 3]. Достоинством этих методов является возможность расчетов равновесного состояния любого процесса на основе только фундаментальных законов термодинамики [4 – 9]. Расчет термодинамического равновесия позволяет выяснить принципиальную возможность получения тех или иных веществ, выделение которых является основным при решении задачи оценки предельного конечного состояния, и определить область допустимых значений параметров. При реализации термодинамического моделирования использовали программный комплекс «Терра», разработанный в Московском государственном техническом университете, который позволяет на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий [10 – 12]. Методика термодинамического моделирования успешно применялась для решения задач исследования процессов восстановления железа, марганца, ванадия и хрома [13 – 16].

Элементарная система формируется путем задания числа молей составляющих ее компонентов. При необходимости задаются составы конденсированных растворов. При двух выбранных термодинамических параметрах реализуются многовариантные расчеты равновесных составов в зависимости от этих параметров и расходов исходных материалов.

Исследование процесса восстановления металлов осуществлялось путем расчета равновесных составов в системах, входной поток которых состоит из совокупности элементов $Me-O-C-Fe-Si-Al$ и представлен набором веществ $lMeO-nC-mSi-kAl-pFe$. В зависимости от значений параметров l, k, n, m и p формировался тот или иной исходный состав системы.

Набор веществ, которые могут образовываться при заданном элементном составе смеси, определили в результате численного моделирования для выбранного диапазона температур и различных термодинамических состояний. Из полного перечня возможных веществ выбирали только те вещества, концентрации которых превышали значение 10^{-4} моль/кг смеси.

Восстановление бария и стронция. Основными соединениями барий-стронцийсодержащих карбонатных руд являются карбонаты бария и стронция [17], которые при нагреве диссоциируют на оксиды и CO_2 . Поэтому для процессов обработки стали представляет интерес изучение восстановления бария и стронция из оксидных соединений.

Исследование влияния температуры и расхода углерода на процесс восстановления бария проводили на модельной системе $1BaO + nC$. Количество оксида бария задано 1 молем, количество углерода варьировали параметром n в диапазоне от нуля до 10 молей. На рис. 1, а представлена зависимость содержания конденсированного бария от расхода углерода и от

температуры. Результаты расчетов показали, что при температурах ниже 2073 К восстановление бария невозможно. Процесс восстановления начинается при температурах выше 2073 К. При $T = 2173$ К количество восстановленного бария максимально, дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению концентрации конденсированного бария из-за его испарения. При увеличении параметра n от нуля до 5 молей происходит рост концентрации восстановленного бария и снижение концентрации его оксида. При этом происходит увеличение концентрации СО и накопление свободного углерода в системе. При расходе углерода 5,1 моля концентрация конденсированного бария максимальна, оксид бария отсутствует. Избыток углерода при этих условиях составляет 23 %. Концентрация испарившегося бария максимальна при расходе углерода 4,6 моля и составляет 16 %. Дальнейшее увеличение расхода углерода ведет к накоплению его в системе, что приводит к снижению концентрации восстановленного бария. Оптимальными условиями для восстановления бария является температура 2173 К и расход углерода 5,1 моля, которым соответствует максимальная концентрация конденсированного бария 48,5 %.

Исследование процесса восстановления бария в присутствии железа проводили на модельной системе $1BaO + 270Fe + nC$. Один моль оксида бария и 270 молей железа соответствуют соотношению 1 кг BaO : 100 кг Fe . Такие пропорции позволяют моделировать процесс прямого легирования металла в ковше. Кроме того, результаты показали, что восстановление бария также возможно при тех же условиях, что и в отсутствие железа.

Исследование влияния температуры и расхода углерода на процесс восстановления стронция на модельной системе $1SrO + nC$ в температурном интервале $1673 \div 2473$ К показало, что при заданных условиях углеродотермическое восстановление стронция невозможно. Количество восстановленного стронция незначительно увеличивается прямо пропорционально расходу углерода до максимального значения 0,025 %.

Исследование процесса восстановления бария кремнием проводили на модельной системе $1BaO + mSi$. Количество кремния варьировали параметром m . В диапазоне температур $1673 \div 2473$ К рассчитывали равновесные составы при изменении параметра m в пределах от нуля до 5 молей. Результаты расчета представлены на рис. 1, б, из которого следует, что максимальная концентрация конденсированного бария 38 % достигается при расходе кремния 1 моль при температурах ниже 2073 К. Этим условиям соответствует содержание оксида бария 20 % и метасиликата бария 30 %.

Процесс восстановления бария кремнием в присутствии железа исследовали на модельной системе $1BaO + 270Fe + mSi$. Результаты исследования в диапазоне температур $1673 \div 2473$ К при значениях $m = 0 \div 3$ моля показали, что процесс восстановления

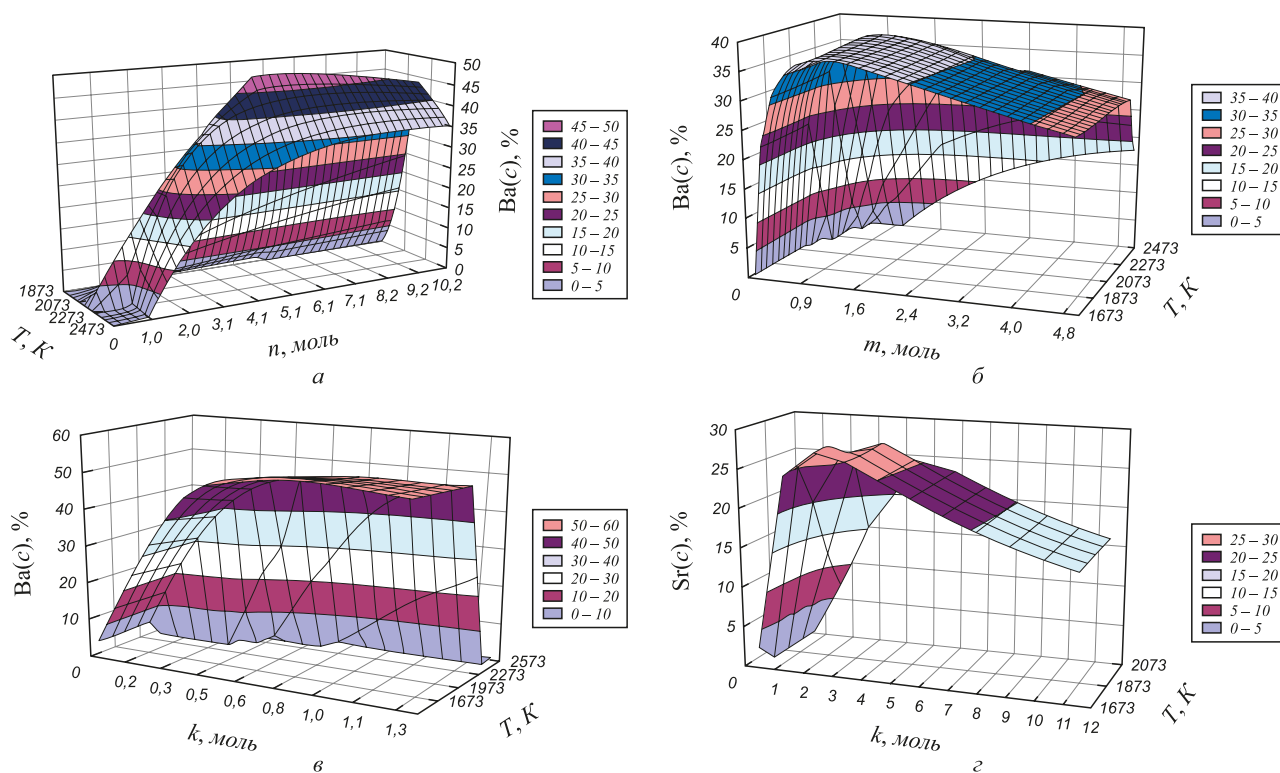


Рис. 1. Зависимость содержания восстановленных бария и стронция от температуры и расхода восстановителя: а – углерода, б – кремния, в, з – алюминия

Fig. 1. Dependence of the content of the recovered barium and strontium on the temperature and flow of a reducing agent: а – carbon, б – silicon, в, з – aluminium

бария в присутствии железа не зависит от температуры, а только от расхода восстановителя. Максимальная концентрация восстановленного бария также достигается при расходе кремния 1 моль и составляет 0,56 %. Этому значению соответствует содержание оксида бария 0,033 % и метасиликата бария 0,60 %. Весь восстановленный барий находится в конденсированном виде. Увеличение расхода кремния приводит к накоплению его в системе и незначительному разбавлению концентрации продуктов.

Исследование процесса восстановления стронция кремнием в модельной системе $1\text{SrO} + m\text{Si}$ в диапазоне температур $1673 \div 2073\text{ K}$ также показало низкую степень восстановления стронция кремнием. Максимально возможное его содержание достигает 0,45 % при температурах $1673 \div 1773\text{ K}$. При более высоких температурах стронций переходит в соединение $\text{SrSiO}_3(\text{c})$, содержание которого в системе также незначительно и составляет максимум 1,5 %.

При исследовании процесса восстановления бария алюминием были получены аналогичные предыдущим результаты. Исследование проводили на модельной системе $1\text{BaO} + k\text{Al}$. Количество алюминия варьировали параметром k . В диапазоне температур $1673 \div 2373\text{ K}$ рассчитывали равновесные составы при изменении параметра k в пределах от нуля до 3 моль. Результаты расчета представлены на рис. 1, в, из которого следует,

что максимальная концентрация 53 % восстановленного бария в системе достигается при температурах ниже 2073 K при расходе алюминия 0,7 моль. Этим условиям соответствует содержание оксида бария 6 – 8 %. При заданных условиях также образуется алюминат бария BaAl_2O_4 , его равновесная концентрация максимальна при расходе алюминия 0,7 моля и составляет 30 – 33 %. Дальнейшее увеличение расхода алюминия приводит к накоплению его в системе и, соответственно, разбавлению концентрации бария и его соединений. При температурах выше 2073 K часть бария переходит в газовую фазу.

Результаты исследования процесса восстановления бария алюминием на модельной системе $1\text{BaO} + 270\text{Fe} + k\text{Al}$ также показали, что процесс не зависит от температуры, а только от расхода восстановителя. При расходе алюминия выше 1 моля содержание всех компонентов системы стабилизируется. Дальнейшее увеличение расхода алюминия приводит к его накоплению и разбавлению концентрации соединений бария. Максимальная концентрация восстановленного бария составляет 0,67 %.

Исследование процесса восстановления стронция алюминием проводили на модельной системе $1\text{SrO} + k\text{Al}$. Количество алюминия варьировали параметром k . В диапазоне температур $1673 \div 2373\text{ K}$ рассчитывали равновесные составы при изменении па-

раметра k в пределах от нуля до 6 молей. Результаты расчета представлены на рис. 1, 2, из которых следует, что при восстановлении алюминием достигается более высокая степень восстановления стронция, чем при восстановлении углеродом и кремнием.

Максимальная концентрация конденсированного стронция в системе 28 % достигается при температурах ниже 1873 К при расходах алюминия от 1 до 2 молей. При этих же условиях содержание $\text{SrAl}_2\text{O}_4(\text{c})$ составляет около 30 %, $\text{SrO}(\text{c})$ – 10 ÷ 20 %. Дальнейшее увеличение расхода алюминия приводит к накоплению его в системе и разбавлению продуктов. Увеличение температуры смещает зону максимального восстановления стронция в сторону увеличения расхода восстановителя. При более высоких температурах стронций испаряется, максимальная концентрация испарившегося стронция при $T = 2073$ К составляет 30 %.

Процесс восстановления стронция алюминием в присутствии железа исследовали на модельной системе $1\text{SrO} + 185\text{Fe} + k\text{Al}$ (что соответствует соотношению 1 кг SrO:100 кг Fe) также в диапазоне температур 1673 ÷ 2073 К при значениях $k = 0 \div 6$ молей. Расчеты показали, что процесс не зависит от температуры. При расходе алюминия более 1 моля содержание всех компонентов системы стабилизируется, концентрация восстановленного стронция составляет 0,4 %, алюмината стронция – 0,3 %, оксида стронция – 0,09 %. Дальнейшее увеличение расхода алюминия приводит к его накоплению и незначительному разбавлению соединений стронция.

Исследование процесса совместного восстановления бария углеродом и кремнием, а также углеродом и алюминием показало, что полного восстановления бария не происходит. Минимальных значений концентрации оксида бария удается достигнуть только при больших расходах кремния и алюминия независимо от расхода углерода. Равновесные концентрации продуктов при изменении температуры практически не меняются, только при повышенных температурах происходит интенсивное испарение бария, что приводит к снижению в системе содержания его конденсированных соединений. В продуктах появляются карбиды кремния, алюминия и железа. В целом показатели процесса совместного восстановления бария кремнием и углеродом, а также углеродом и алюминием ухудшаются.

Добавление в систему кремния при восстановлении алюминием не вносит каких-либо изменений в показатели процесса. Максимальное содержание восстановленного бария при минимальном содержании его оксида наблюдается при расходах восстановителей, необходимых по стехиометрии, в продуктах присутствуют как метасиликат, так и алюминат бария. Увеличение расходов восстановителей приводит к разбавлению концентрации продуктов. При восстановлении бария кремнием и алюминием в присутствии железа максимальная концентрация бария составляет 0,67 %.

Исследование также показало, что большее влияние на степень восстановления стронция оказывает алюминий.

Таким образом, выявлено, что наилучшие показатели процесса восстановления бария и стронция из оксидов достигаются при использовании алюминия. Процесс реализуем на всем заданном температурном интервале. Оптимальный расход алюминия для совместного восстановления 1 моля BaO и 0,4 молей SrO (реальное соотношение оксидов бария и стронция в карбонатной руде) в присутствии 270 молей железа составляет 0,8 молей. При таком количестве восстановителя оксиды бария и стронция в системе отсутствуют, так как они связаны в алюминаты; концентрации бария и стронция составляют 0,72 и 0,15 %, что соответствует степени восстановления бария и стронция 91 и 65 %.

Восстановление никеля. Никель является одним из самых распространенных легирующих элементов. Легирование стали осуществляется ферроникелем, производство которого требует существенных затрат. Поэтому достаточно интересной задачей является определение возможности легирования стали никелевым концентратом. Для решения этой задачи были проведены исследования процесса восстановления никеля из его оксида как основного компонента никелевого концентрата [18].

Исследование возможности восстановления никеля углеродом проводили на модельной системе $1\text{NiO} - n\text{C}$. Количество молей оксида никеля задано 1 молем, количество углерода варьировали параметром n . В диапазоне температур 573 ÷ 1973 К рассчитывали равновесные составы. В результате расчетов определен перечень возможных веществ для заданной системы: газовая фаза – CO, CO₂; конденсированная фаза – C(c), Ni(c), NiO(c).

Результаты исследования (рис. 2) показали, что никель полностью восстанавливается при расходе углерода 0,6 моля на всем температурном интервале. При больших расходах восстановителя в системе накапливается углерод. Газовая фаза представлена CO и CO₂, испарения никеля не происходит. Добавление в систему 134 молей железа (для соблюдения соотношения 1 кг NiO:100 кг Fe) не внесло изменений в характер зависимостей. Никель также полностью восстанавливается, его максимальная концентрация составляет 1,34 % при расходе углерода 0,6 моля независимо от температуры для заданного интервала.

Так как результаты термодинамического моделирования показали реализуемость процесса восстановления никеля углеродом (никель полностью восстанавливается уже при низких температурах), то возможность его восстановления более дорогими материалами, такими как кремний и алюминий, не рассматривалась.

В расчете для модельной элементарной системы $1\text{NiO} - 150\text{Fe} - 0,6\text{C}$ максимальная концентрация никеля составила 0,94 %, однако для реального процесса

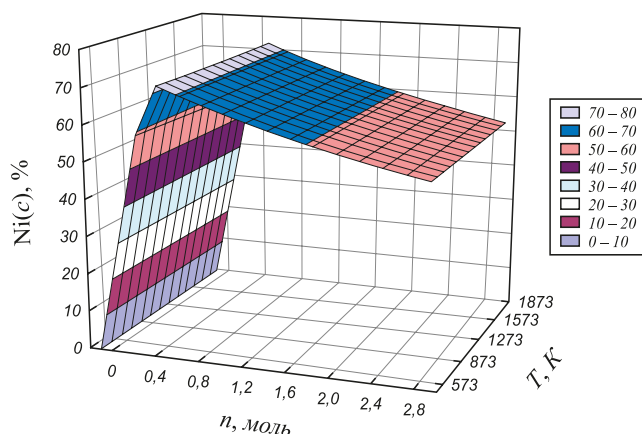


Рис. 2. Зависимость содержания восстановленного никеля от температуры и расхода углерода

Fig. 2. Dependence of the reduced nickel content on the temperature and carbon consumption

при изменении расхода никелевого концентрата углеродотермическим восстановлением можно получить любую концентрацию никеля, необходимую для прямого легирования стали.

Восстановление ванадия. Ванадий так же, как и никель относится к числу наиболее востребованных легирующих элементов [19]. Основным легирующим материалом при производстве ванадийсодержащих сталей является феррованадий, имеющий высокую стоимость, поэтому большую значимость имеет применение способа легирования, основанного на обработке стали оксидными ванадийсодержащими материалами, в частности конвертерным ванадиевым шлаком [20], при этом в качестве восстановителей применяют алюминий, кальций и кремний. Для решения задачи по выбору подходящего более дешевого восстановителя также были проведены исследования процесса восстановления ванадия из оксидов методом термодинамического моделирования, целью которых является определение возможности использования углерода и кремния в качестве элементов-восстановителей при прямом легировании стали ванадиевым конвертерным шлаком.

Исследования проводили на модельной системе V–O–Fe–C–Si, количество ванадия задано 1 молям оксида V₂O₅, количество углерода и кремния варьировали параметрами n и m. Для определения условий восстановления ванадия в присутствии железа в систему добавляли 325 молей Fe, что соответствует соотношению 100 кг Fe: 1 кг V₂O₅.

Влияние температуры и расхода углерода на процесс восстановления ванадия исследовали на модельной системе 1V₂O₅ + nC. Параметр n меняли в диапазоне от нуля до 10 молей. Равновесные составы рассчитывали в температурном интервале 1573 ÷ 1973 К. Результаты расчетов показали, что полное восстановление ванадия происходит при расходе углерода 6 молей, причем

восстановление идет до карбида ванадия. Содержание конденсированного ванадия незначительно и не превышает 5 % при температуре 1973 К. Количество чистого ванадия уменьшается с понижением температуры. Концентрация карбида ванадия не зависит от температуры и при расходе углерода 6 молей достигает максимального значения 46 % (рис. 3, а).

Определенный интерес представляет поведение оксидов ванадия. При расходах углерода в диапазоне от нуля до 0,4 моля наблюдаются снижение концентрации V₂O₅ и рост концентрации V₂O₄, при n = 4 моля оксид

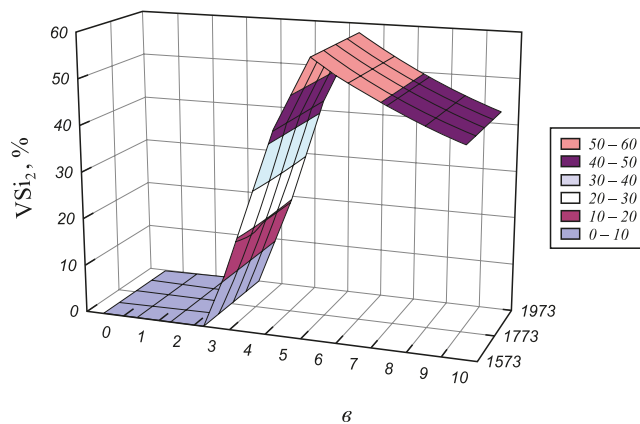
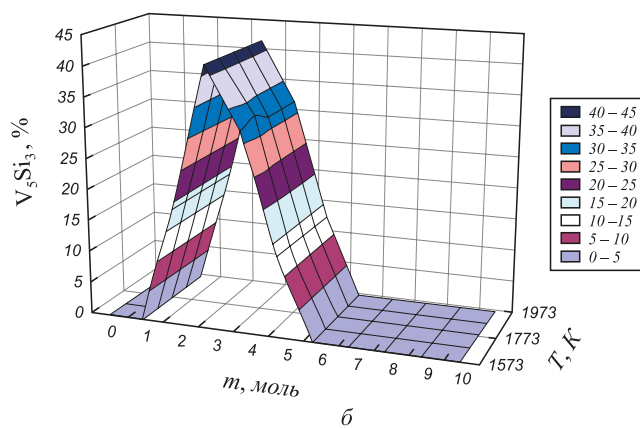
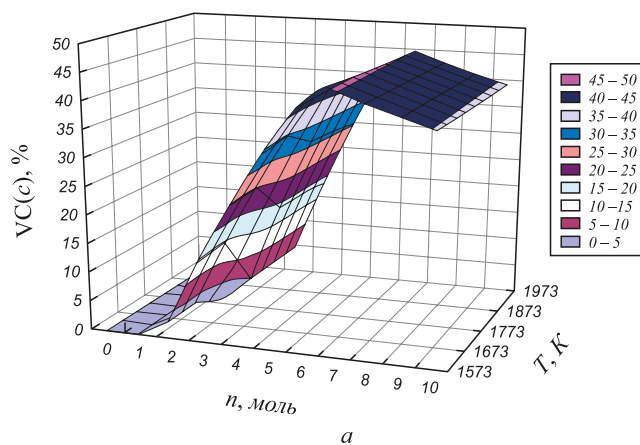


Рис. 3. Зависимости содержания карбида и силицидов ванадия от температуры и расходов углерода и кремния

Fig. 3. Dependence of the content of carbide and vanadium silicides on the temperature and carbon and silicon consumption

V_2O_5 полностью исчезает, содержание оксида V_2O_4 в системе максимально и составляет 88 %. При увеличении расхода углерода в системе появляется оксид V_2O_3 . Максимальное значение его концентрации соответствует расходу углерода 1 моль; оксид V_2O_4 полностью исчезает. Далее в диапазоне $n = 1 \div 1,8$ молей в системе присутствует только оксид V_2O_3 . При увеличении расхода углерода в пределах от 1,8 до 2,8 молей количество V_2O_3 снижается до полного исчезновения, при этом растет концентрация оксида VO , которая достигает максимального значения 58,6 % при $n = 2,8$ моля. При дальнейшем увеличении расхода углерода появляется карбид ванадия, максимальное количество которого соответствует расходу углерода 6 молей. При этом значении оксиды ванадия полностью отсутствуют. Последующее увеличение расхода углерода приводит к накоплению его в системе.

Результаты исследования процесса восстановления ванадия в присутствии железа также показали возможность его восстановления углеродом. Восстановление происходит до карбида ванадия при расходе углерода 6 молей, однако для осуществления этого процесса необходима температура не ниже 1773 К.

Исследование процесса восстановления ванадия кремнием проводили на модельной системе $1V_2O_5 + mSi$. Равновесные составы рассчитывали в температурном интервале 1573 ÷ 1973 К при изменении параметра m от нуля до 10 молей. Результаты расчетов показали, что восстановление ванадия кремнием происходит с образованием силицидов VSi_2 и V_5Si_3 . Концентрация чистого ванадия в системе не превышает 0,008 %, процесс не зависит от температуры. Оксид V_2O_5 присутствует в системе при значениях параметра $m = 0 \div 0,6$ моля, V_2O_4 – при $m = 0 \div 1,0$ моля, V_2O_3 – при $m = 0,4 \div 1,4$ моля, VO – при $m = 0,8 \div 3,4$ моля, V_5Si_3 – при $m = 1,2 \div 6,0$ молей и VSi_2 – от $m = 2,2$ моля и выше. Максимальная концентрация 58 % VSi_2 соответствует расходу кремния 5,8 моля. Дальнейшее увеличение расхода кремния приводит к его накоплению в системе. Объемные зависимости концентраций силицидов кремния V_5Si_3 и VSi_2 представлены на рис. 3, б, в. Добавление в систему железа не привело к изменению характера зависимостей. Процесс также не зависит от температуры, максимальная концентрация 1,24 % VSi_2 соответствует расходу кремния 5,8 моля.

Результаты расчета процесса восстановления в системе $V_2O_5 - nC - mSi$ показали, что ванадий при углеродосиликотермическом восстановлении также находится в основном в виде карбида и силицидов ванадия. Восстановление первоначально проходит с образованием карбида, а далее при увеличении расхода кремния образуются силициды ванадия VSi_2 , V_5Si_3 . Силицида VSi_2 образуется при расходе кремния более 4 молей, V_5Si_3 – более 2 молей. В продуктах также присутствует карбид кремния, концентрация которого пропорционально возрастает при увеличении расходов углерода и

кремния. Из результатов термодинамического моделирования следует, что при углеродосиликотермическом восстановлении ванадия углерод является преобладающим восстановителем.

Результаты исследования процесса восстановления ванадия в присутствии железа также показали возможность его восстановления углеродом и кремнием. Восстановление происходит до карбида ванадия при расходе кремния менее 4 молей, до силицидов – при расходе кремния более 2 молей.

Выводы. В результате термодинамического моделирования процессов восстановления бария, стронция, никеля и ванадия в элементарных системах получены результаты, которые позволили выяснить принципиальную возможность реализации процессов микролегирования и модифицирования стали недорогими материалами и определить тип и оптимальные расходы восстановителя. Никель полностью восстанавливается углеродом в большом температурном интервале. Восстановление бария углеродом возможно только при высоких температурах и большом расходе восстановителя; восстановление стронция углеродом в принципе не реализуемо. Кремнием барий восстанавливается практически полностью, однако кремний менее эффективен в качестве восстановителя стронция, поэтому в технологиях микролегирования и модифицирования стали в ковше карбонатными рудами, содержащими барий и стронций, предпочтительней использовать алюминий. Результаты исследования процесса восстановления ванадия их конвертерного шлака подтвердили реализуемость процесса восстановления ванадия отдельно кремнием и углеродом и совместного углеродотермического, продуктами в этом случае являются карбид и силициды ванадия.

Использование полученных результатов позволит разрабатывать ресурсосберегающие технологии с использованием оксидных материалов для легирования, микролегирования и модифицирования расплавов системы Fe–C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бобкова О.С., Барсегян В.В. Перспективы развития технологий прямого легирования стали из оксидных расплавов // Металлург. 2006. № 9. С. 43 – 46.
2. Рыбенко И.А. Разработка методики и системы расчета вариантов технологий непрерывного получения металла в агрегатах струйно-эмульсионного типа: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Новокузнецк, 2000. – 17 с.
3. Рыбенко И.А., Мочалов С.П. Моделирование и оптимизация стационарных режимов металлургических процессов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2015. – 170 с.
4. Smith W.R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. – NY, John Wiley, – 1982.
5. Van Zeggeren F., Storey S.H. The Computation of Chemical Equilibria. – Oxford: Cambridge University Press, 1970. – 176 p.
6. Thermodynamic Properties of Individual Substances / Gurvich L.V. ed. Fourth edition in 5 volumes, Hemisphere Pub Co. NY, L., Vol. 1. parts 2, 1989.

7. Iorish V.S., Belov G.V. On Quality of Adopted Values in Thermodynamic Databases // *Netsu Sokutei*. 1997. 24 (4). P. 199 – 205.
8. Holub R., Vonka P. The Chemical Equilibria of Gaseous Systems. – Dordrecht: Reidel Pub. Comp, 1976.
9. Speak K.F. Application of non Phase Diagrams and Thermodynamics for CVD // *Proceeding of Seventh Intern. Conference on CVD*. – N.Y.: Electrochem. Soc, 1979. P. 1 – 16.
10. Belov G.V., Trusov B.G. Influence of Thermodynamic and Thermochemical Data Errors on Calculated Equilibrium Composition // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. No. 12. P. 1874 – 1879.
11. Синярев Г.Б., Ваголин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 132 с.
12. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
13. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Energy-efficient reduction of iron from its ores // *Steel in Translation*. 2016. Vol. 46. No. 4. P. 245 – 250.
14. Golodova M.A., Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A. Reduction of vanadium in elementary systems // *Steel in Translation*. 2010. Vol. 40. No. 4. P. 310 – 313.
15. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko V.I., Golodova M.A., Efimenko Y.A. Reduction of metals from vanadium converter slag by means of carbon and silicon // *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44. No. 2. P. 99 – 102.
16. Акимов Е.Н., Сенин А.В., Роцин В.Е. Термодинамический анализ получения низкоуглеродистого феррохрома с применением модели ассоциированных растворов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2013. Т. 13. № 1. С. 182 – 185.
17. Черняк С.С., Ромен Б.М. Высокомарганцовистая сталь в драгостроении. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1996. – 377 с.
18. Кичигина О.Ю. Восстановление никеля из его оксида углеродом // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2010. № 10. С. 20 – 23.
19. Роль ванадия в микролегированных сталях / П. Лангеборг, Т. Сивецки, С. Заяц и др.; под ред. Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: изд. УИМ, 2001. – 107 с.
20. Дерябин А.А., Козырев Н.А., Могильный В.В. и др. Эффективность использования ванадийсодержащих конвертерных шлаков для прямого легирования рельсовой стали ванадием в ковше // *Сталь*. 1998. № 2. С. 19 – 21.

Поступила 6 ноября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 2, pp. 91–98.

DEVELOPMENT OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES OF STEEL DIRECT ALLOYING ON THE BASIS OF THERMODYNAMIC MODELING OF METALS RECOVERY PROCESSES IN ELEMENTARY SYSTEMS

I.A. Rybenko, O.I. Nokhrina, I.D. Rozhikhina, M.A. Golodova, V.P. Tsybmal

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. One of the promising trends of the perfection of the existing technologies is the development of the technologies of alloying and modification of steel oxide, including natural materials. Such materials are the bariumstrontiumcontaining carbonate ores, the nickel concentrates and converter vanadium slag, whose use makes it possible to obtain metal with the improved properties, at the same time from the process is excluded the stage of obtaining ferroalloys and masteralloys, which is characterized by significant expenditures. For improving the existing metallurgical processes the significant studies are required, which can be accomplished with the use of methods of thermodynamic simulation. In the article the results of thermodynamic simulation in the elementary systems of the reduction processes of barium, strontium, vanadium and nickel from their oxides from different restorers are given. The obtained results made it possible to explain the possibility in principle of the realization of the processes of microalloying and modification of steel by inexpensive materials and to determine type and optimum expenditures of restorer. As the tool with the thermodynamic simulation was used the program set "TERRA", which allows on the basis of the principle of the entropy maximum defining equilibrium classification of multi-component heterogeneous system for the high-temperature conditions. As the restorers were examined carbon, silicon and aluminum. Studies of the effect of temperature and expenditures of restorers for conditions and regimes of the reduction processes of metals were carried out. The results of investigating the reduction processes of barium and strontium have shown that as the restorer during the application of the oxide barium-containing materials for the treatment of steels is more preferably to use silicon or aluminum. The optimum expenditures of restorers were determined, which ensure the maximum degree of the reduction of barium and strontium. The studies were carried out and the possibility of nickel restoring by carbon was

confirmed. The results of investigating the process of vanadium reduction confirmed the realizability of process both separately by silicon and by carbon and by the joint carbon-thermal reduction, during which carbon is the predominant restorer. The use of obtained results will make it possible to develop the new resource-saving technologies with the use of oxide materials for the alloying, microalloying and modifications of the fusions of the system Fe–C.

Keywords: thermodynamic modeling, elementary system, reduction process, optimum mode.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-91-98

REFERENCES

1. Bobkova O.S., Barsegyan V.V. Prospects of technologies for the direct alloying of steel from oxide melts. *Metallurgist*. 2006, vol. 50, no. 9–10, pp. 463–468.
2. Rybenko I.A. *Razrabotka metodiki i sistemy rascheta variantov tekhnologii nepreryvnogo polucheniya metalla v agregatakh struino-emul'sionnogo tipa: avtoref. dis... kand. tekhn. nauk*. [Development of methods and calculation system for technological options of continuous production of metal in the aggregates of a jet-emulsion type: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Novokuznetsk, 2000, 17 p. (In Russ.).
3. Rybenko I.A., Mochalov S.P. *Modelirovanie i optimizatsiya stacionarnykh rezhimov metallurgicheskikh protsessov* [Modeling and optimization of stationary regimes of metallurgical processes]. Novokuznetsk: SibGIU, 2015, 170 p. (In Russ.).
4. Smith W.R., Missen R.W. *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms*. NY: John Wiley, 1982.
5. Van Zeggeren, F., Storey S.H. *The computation of chemical equilibria*. Cambridge: Cambridge University Press, 1970, 176 p.
6. *Thermodynamic properties of individual substances*. Gurvich L.V. ed. Fourth edition in 5 volumes, Hemisphere Pub Co. NY, L., vol. 1. Part. 2, 1989.
7. Iorish V.S., Belov G.V. On quality of adopted values in thermodynamic databases. *Netsu Sokutei*. 1997, 24 (4), pp. 199–205.

8. Holub R., Vonka P. *The chemical equilibria of gaseous systems*. Dordrecht: Reidel Pub. Comp, 1976.
9. Speak K.F. Application of non phase diagrams and thermodynamics for CVD. *Proceeding of Seventh Intern. Conference on CVD*. N.Y.: Electrochem. Soc, 1979, pp. 1–16.
10. Belov G.V., Trusov B.G. Influence of thermodynamic and thermochemical data errors on calculated equilibrium composition. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998, vol. 102, no. 12, pp. 1874–1879.
11. Sinyarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G. *Primenenie EVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh protsessov* [Computer application of thermodynamic calculations of metallurgical processes]. Moscow: Nauka, 1982, 132 p. (In Russ.).
12. Belov G.V., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie khimicheskoi reagiruyushchikh system* [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems]. Moscow: MGTU im. N.E. Baumana, 2013, 96 p. (In Russ.).
13. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Energy-efficient reduction of iron from its ores. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 4, pp. 245–250.
14. Golodova M.A., Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A. Reduction of vanadium in elementary systems. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 4, pp. 310–313.
15. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko V.I., Golodova M.A., Efimenko Y.A. Reduction of metals from vanadium converter slag by means of carbon and silicon. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 2, pp. 99–102.
16. Akimov E.N., Senin A.V., Roshchin V.E. Thermodynamic analysis of low-carbon ferrochrome production with the usage of associated solutions model. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 182–185. (In Russ.).
17. Chernyak S.S., Romen B.M. *Vysokomargantsovistaya stal' v dragostroenii* [High-manganese steel in drag building]. Irkutsk: Izd-vo Irkutskogo universiteta, 1996, 377 p. (In Russ.).
18. Kichigina O.Yu. Carbon reduction of nickel from its oxide. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 10, pp. 20–23. (In Russ.).
19. Langeborg R., Siwecki T., Zajac S., Hutchinson. B. The Role of Vanadium in Microalloyed Steels. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. October 1999, vol 28, no. 5, pp. 1–241. (Russ.ed.: Langeborg R., Siwecki T., Zajac S., Hutchinson. B. *Rol' vanadiya v mikrolegirovannykh stalyakh*. Ekaterinburg: UIM, 2001, 178 p.).
20. Deryabin A.A., Kozyrev N.A., Mogil'nyi V.V., Obsharov M.V., Katinin A.I. Efficiency of using V-containing converter slags for direct microalloying of rail steel in electric furnaces. *Stal'*. 1998, no. 2, pp. 19–21. (In Russ.).

Information about the authors:

I.A. Rybenko, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Applied Information Technology and Programming*
(rybenkoi@rambler.ru)

O.I. Nokhrina, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy* (mchmsis@mail.ru)

I.D. Rozhikhina, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy* (mchmsis@mail.ru)

M.A. Golodova, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Mechanics and Engineering* (golodova_ma@mail.ru)

V.P. Tsybal, *Dr. Sci. (Eng.), Professor-Consultant of the Chair of Applied Information Technology and Programming*
(tsybal33@mail.ru)

Received 6 November, 2016