

УДК 669.18.536

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА*

Салина В.А., к.т.н., старший научный сотрудник (valentina_salina@mail.ru)

Жучков В.И., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник (ntm2000@mail.ru)

Заякин О.В., д.т.н., заведующий лабораторией стали и ферросплавов (zferro@mail.ru)

Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амурдсена, 101)

Аннотация. Проведено термодинамическое моделирование процесса восстановления хрома из оксидной системы состава, % (по массе): 25,0 – 37,5 CaO, 25,0 – 12,5 SiO₂, 25 Cr₂O₃, 5 FeO, 14 MgO, 3 MnO, 3 Al₂O₃. В качестве восстановителя использовали кремний ферросилиция марок ФС20, ФС45, ФС65, количество которого составило 110 % от стехиометрически необходимого для восстановления железа, марганца и хрома. Для моделирования использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu (Финляндия). Расчеты выполнены с применением модуля «Equilibrium Compositions» в исходной среде азота при общем давлении 0,1 МПа в интервале температур 1500 – 1700 °С с шагом 50 °С. В базу данных программного комплекса введены термодинамические характеристики химического соединения CrO (II). Скорректированы существующие в базе данных термодинамические константы соединения CaCr₂O₄. Результаты расчетов представлены в виде графических зависимостей изменения степени восстановления хрома η_{Cr} от температуры t , основности шлака (CaO)/(SiO₂) и концентрации кремния в ферросилиции [Si]_{ФС}. Показано, что повышение температуры процесса от 1500 до 1700 °С при (CaO)/(SiO₂) = 2 снижает η_{Cr} при применении восстановителя ФС20, ФС45 и ФС65 на 1,87, 6,04 и 7,38 % соответственно. Установлено, что увеличение (CaO)/(SiO₂) от 1 до 3 при $t = 1600$ °С приводит к повышению η_{Cr} на 17,3, 14,2 и 12,5 % при использовании ФС20, ФС45 и ФС65 соответственно. Повышение концентрации кремния от 20 до 65 % в ферросилиции [Si]_{ФС} способствует увеличению η_{Cr} на 9,5, 5,9 и 4,2 % при основности шлака, равной 1, 2 и 3 соответственно и температуре 1600 °С. Определен химический состав металла. Результаты термодинамического моделирования могут быть использованы для расчета степени восстановления хрома из шлаков восстановительного периода процесса аргоно-кислородного рафинирования при получении нержавеющей стали.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, оксидная система, восстановление, температура, основность шлака, ферросилиций, состав металла.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-122-128

ВВЕДЕНИЕ

Нержавеющая сталь является одним из важнейших и востребованных продуктов черной металлургии. Согласно данным Международного форума по нержавеющей стали (International Stainless Steel Forum) мировой объем производства нержавеющей стали в 2017 г. составил 48,08 млн. т, что на 5,8 % больше, чем в 2016 г. [1], а в 2018 г. увеличился на 5,5 % по сравнению с 2017 г. и составил 50,73 млн. т [2]. Основным прогрессивным способом получения нержавеющей стали является процесс аргоно-кислородного рафинирования (АКР). Важным этапом этого процесса является восстановительный период, во время которого окислившийся в процессе продувки хром, находящийся в шлаке (примерно 25 % Cr₂O₃), восстанавливается кремнием ферросилиция [3 – 5].

В литературе приведены данные об изучении термодинамической активности CrO и CrO_{1,5} в шлаках систем CaO–SiO₂–CrO_x [5 – 7] и MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaO [8],

их сульфидной емкости [9] и вязкости [10], а также о металлургическом процессе получения феррохрома [11 – 16].

В работах [6, 7] получены новые данные об активности и окислительно-восстановительном равновесии оксидов хрома, измеренные при давлении $P_{O_2} = 0,695 \cdot 10^{-11}$ МПа и температуре 1600 °С. Установлено, что для системы CaO–SiO₂–CrO_x с увеличением основности коэффициент активности оксида хрома повышается и оптимальный состав шлака для рафинирования нержавеющей стали насыщен соединениями CaCr₂O₄ и Cr₂O₃. Определено, что повышение содержания оксида магния в шлаке снижает отношение Cr³⁺/Cr²⁺ и коэффициент γ_{CrO_x} активности оксида хрома, а повышение концентрации Al₂O₃ в шлаке повышает отношение Cr³⁺/Cr²⁺ и незначительно снижает величину γ_{CrO_x} . Для уменьшения потерь хрома при получении нержавеющей стали при температуре 1600 °С рекомендуется поддерживать следующий состав шлака, % (по массе): 44 CaO, 39 SiO₂, 11 Al₂O₃, 6 MgO.

Ранее авторами работы [8] изучена активность оксида хрома в шлаках системы MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaO при температуре 1600 °С в восстановительных усло-

* Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и по проекту № 18-5-2345-56 Комплексной программы Уральского отделения РАН.

виях и растворимость $MgO \cdot Cr_2O_3$. Для расплава $MgO-SiO_2$, который насыщен $2MgO \cdot SiO_2$, растворимость $MgO \cdot Cr_2O_3$ увеличивается с уменьшением парциального давления кислорода и коэффициента активности оксида хрома $\gamma_{Cr_2O_3}$. Добавление оксида кальция CaO в указанный расплав способствует снижению содержания растворимого общего хрома и повышению величин $\gamma_{Cr_2O_3}$ и γ_{CrO} . Присутствие соединения Al_2O_3 в оксидных шлаках приводит к увеличению степени окисления хрома.

В работе [9] представлены результаты изучения сульфидной емкости псевдо-тройных шлаков системы $CaO-SiO_2-CrO_x$. Применение уравнения, связывающего Cr^{2+}/Cr^{3+} с основностью, парциальным давлением кислорода и температурой, позволило оценить влияние оксида хрома на сульфидную емкость. Показано, что сульфидная емкость уменьшается с увеличением $X_{CrO}/X_{Cr_2O_3}$ при постоянной основности. Такая зависимость получена при основности шлака 1,0, 0,7 и 0,6.

Оценка вязкости шлаков при получении феррохрома приведена в работе [10], которая показала, что оксиды хрома (5–10 %) в промышленном шлаке феррохрома понижают его вязкость и их влияние на снижение вязкости больше, чем влияние Cr_2O_3 .

В работе [12] исследована степень окисления хрома в оксидно-фторидных шлаках, применяемых при электрошлаковом переплаве. Определено, что с ростом температуры, понижением парциального давления кислорода и оптической основности шлака увеличивается доля хрома со степенью окисления +2, что характерно и для оксидных шлаков [7, 8].

В работе [13] методом термодинамического моделирования (ТМ) изучен процесс восстановления хрома из руды при температуре 1750 °С. В качестве восстановителей использовали ферросиликохром и алюминий. Предлагается для восстановления хрома, железа и кремния из руды увеличить на 20 % расход алюминия от стехиометрически необходимого для полного восстановления хрома, а расход ферросиликохрома иметь несколько меньше стехиометрически необходимого с учетом повышенного содержания кремния в металле после первого этапа.

Термодинамический анализ возможности получения низкоуглеродистого феррохрома из руд различных месторождений проведен в работе [14]. Установлено, что отношение Cr_2O_3/FeO в руде должно быть не менее 3,0 для получения товарного низкоуглеродистого феррохрома с содержанием хрома большим или равным 65 %. Из большинства руд Уральских месторождений возможно получение низкоуглеродистого феррохрома с пониженным (50–60 %) содержанием хрома.

В работе [15] изучено влияние основности шлака, количества и качества восстановителей на процесс восстановления хрома из шлака в контакте с расплавленной сталью при температуре 1600 °С. Установлено, что степень восстановления хрома при использовании

сплава, содержащего 44 % Si, 9 % Mg, остальное железо, составляет около 81 %, а при применении ферросилиция (75 % Si) – 88 %. Эффективность восстановителей хрома повышалась в следующем порядке: кремний, алюминий, кальций, магний. Выявлено, что восстановительная способность магния примерно в три раза выше, чем кремния.

Равновесное распределение марганца и хрома между шлаком $CaO-SiO_2-MgO_{\text{насыщ.}}-Cr_2O_3-MnO$ и нержавеющей сталью $Fe-Cr-Mn$ в температурном интервале от 1550 до 1600 °С в атмосфере аргона исследовано в работе [16]. Выявлено, что с повышением основности шлака с 0,8 до 2,5 коэффициент распределения хрома L_{Cr} между шлаком системы $CaO-SiO_2-MgO_{\text{насыщ.}}-Cr_2O_3-MnO$ и сплавом состава 4,2–10,6 % Mn, 18,6–20,2 % Cr, остальное – Fe, увеличивается. Коэффициент распределения марганца L_{Mn} с повышением основности шлака с 0,5 до 3,0 уменьшается при температуре 1600 °С. Повышение основности шлака приводит к возрастанию коэффициента активности оксида марганца, но к уменьшению коэффициента активности Cr_2O_3 при температуре 1600 °С, что не согласуется с ранее полученными данными [8]. Показано, что для увеличения степени восстановления марганца при производстве нержавеющей стали необходимо использовать основной шлак с высоким коэффициентом активности оксида марганца и низкую температуру процесса.

В работе [17] проведено термодинамическое моделирование процесса восстановления хрома из системы, содержащей, %: 40 Cr_2O_3 , 21 FeO, 5 SiO_2 , 16 Al_2O_3 , 16 MgO, 2 CaO, 0,006 P_2O_5 , при увеличении содержания оксида кальция до основности 3,15. В качестве восстановителя использовали ферросиликоникель состава 65 % Si, 28 % Fe, 7 % Ni. Установлено, что рациональная основность шлака составляет 1,86–1,90, а расход восстановителя – $1,05m_{\text{восст.}}$, что позволяет получить степень восстановления хрома 95,1 % при температуре 1700 °С. В работе [18] изучено влияние температуры на степень восстановления железа, хрома, алюминия и магния при расходе ферросиликоникеля $1,05m_{\text{восст.}}$. Химический состав комплексного ферросплава $Fe-Si-Cr-Ni$ следующий, %: 50,40 Cr, 3,30 Ni, 1,97 Si, остальное железо.

Проведенный обзор показал, что металлургические процессы восстановления элементов многокомпонентных хромсодержащих оксидных систем, в том числе кремнием ферросилиция, слабо изучены. Нет данных о влиянии концентрации кремния ферросилиция на процесс восстановления хрома многокомпонентной системы $CaO-SiO_2-Cr_2O_3-FeO-MgO-MnO-Al_2O_3$.

МЕТОДИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Целью настоящей работы является изучение влияния температуры (1500–1700 °С) процесса, основнос-

ти шлака $(CaO)/(SiO_2)$ и концентрации кремния $[Si]_{ФС}$ в восстановителе на степень восстановления хрома методом ТМ.

Термодинамическое моделирование процесса силикотермического восстановления хрома из оксидной системы $CaO-SiO_2-Cr_2O_3-FeO-MgO-MnO-Al_2O_3$ проводили по следующим вариантам:

1 – изучение влияния температуры t (1500 – 1700 °С) процесса на степень восстановления хрома η_{Cr} при основности шлака, равной 2;

2 – определение влияния основности шлака от 1 до 3 на степень восстановления хрома η_{Cr} при температуре 1600 °С;

3 – изучение влияния концентрации кремния в ферросилиции $[Si]_{ФС}$ на степень восстановления хрома η_{Cr} при основности шлака, равной 1, 2, 3, и температуре 1600 °С.

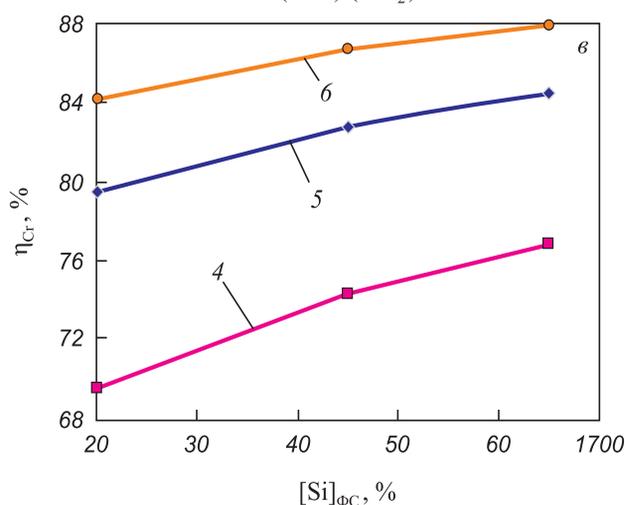
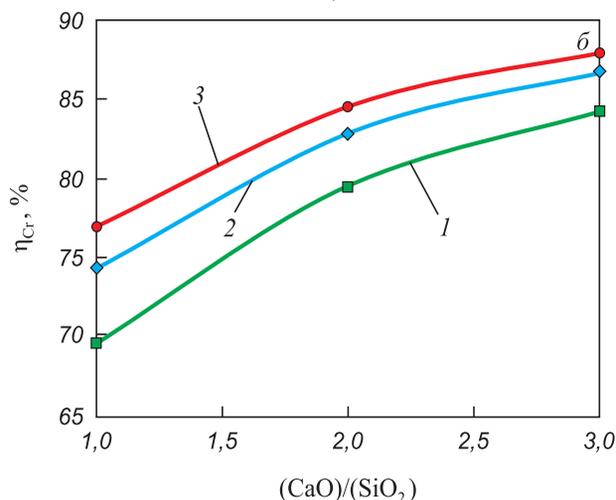
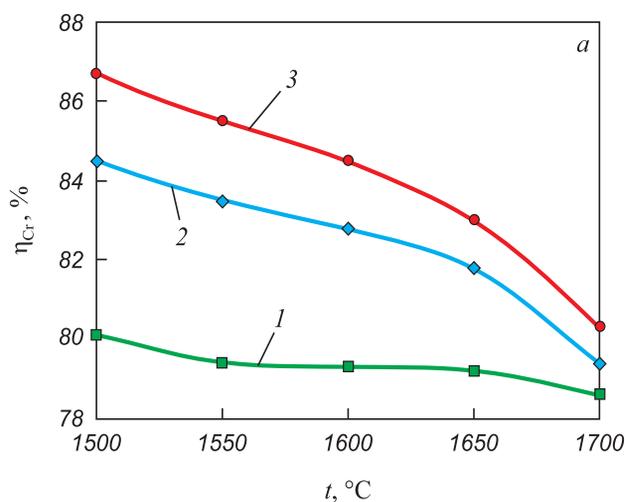
В качестве исходной оксидной термодинамической системы использовали следующий состав, %: 25,0 – 37,5 CaO, 25,0 – 12,5 SiO₂, 25,0 Cr₂O₃, 5,0 FeO, 14,0 MgO, 3,0 MnO, 3,0 Al₂O₃. В качестве восстановителя применяли кремний ферросилиция марок ФС20 (20 % Si), ФС45 (45 % Si) и ФС65 (65 % Si) в количестве 110 % от стехиометрически необходимого для полного восстановления железа, марганца и хрома.

Для проведения ТМ использовали программный комплекс (ПК) HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu и основанный на минимизации свободной энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [19]. Программный комплекс позволяет определить термодинамические константы ($\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$, $\Delta_r G^\circ(T)$, $K(T)$) химических реакций при изобарических и изотермических условиях процесса. Равновесный состав многокомпонентной оксидной и металлической систем определяли с применением подпрограммы «Equilibrium Compositions» (равновесные составы) в исходной среде азота в количестве 2,24 м³ при общем давлении 0,1 МПа, в интервале температур 1500 – 1700 °С с шагом 50 °С. В базу данных ПК HSC Chemistry 6.12 введено химическое соединение CrO (II) с соответствующими термодинамическими характеристиками и скорректированы существующие в базе данных термодинамические константы соединения хромита кальция CaCr₂O₄ [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ

Результаты ТМ процесса восстановления элементов из оксидной системы $CaO-SiO_2-Cr_2O_3-FeO-MgO-MnO-Al_2O_3$ кремнием ферросилиция разных марок (ФС20, ФС45 и ФС65) представлены в виде следующих графических зависимостей:

1 – изменение степени восстановления хрома η_{Cr} от температуры (1500 – 1700 °С) при основности шлака, равной 2 (см. рисунок, поз. а);



Зависимость степени восстановления хрома (η_{Cr}) от температуры (t) при $CaO/SiO_2 = 2$ и ФС20 (1), ФС45 (2) и ФС65 (3) (а), от основности шлака, равной 1, 2, 3, при температуре 1600 °С и ФС20 (1), ФС45 (2) и ФС65 (3) (б), от концентрации $[Si]_{ФС}$ кремния в ферросилиции при $CaO/SiO_2 = 1$ (4), 2 (5), 3 (6) и при температуре 1600 °С (в)

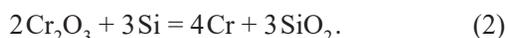
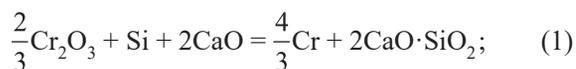
Dependence of the chromium reduction degree (η_{Cr}) on temperature (t) at slag basicity of 2 and FeSi20 (1), FeSi45 (2) and FeSi65(3) (а), on slag basicity of 1, 2, 3 at temperature of 1600 °С and FeSi20 (1), FeSi45 (2) and FeSi65(3) (б), on concentration $[Si]_{FeSi}$ of silicon in ferrosilicon on slag basicity of 1 (4), 2 (5), 3 (6) and at temperature of 1600 °С (в)

2 – изменение степени восстановления хрома η_{Cr} в зависимости от основности шлака при температуре 1600 °С (см. рисунок, поз. б);

3 – изменение степени восстановления хрома η_{Cr} от концентрации кремния $[Si]_{ФС}$ в ферросилиции при основности шлака, равной 1, 2, 3, и температуре 1600 °С (см. рисунок, поз. в).

На рисунке, поз. а показано изменение степени восстановления хрома η_{Cr} от температуры при основности шлака, равной 2, и использовании в качестве восстановителя кремния ферросилиция марок ФС20, ФС45 и ФС65. Установлено, что повышение температуры процесса снижает степень восстановления хрома при использовании ферросилиция разного состава. Такую зависимость можно объяснить тем, что реакция восстановления хрома кремнием экзотермическая и протекает с выделением тепла [21]. При увеличении температуры с 1500 до 1700 °С степень восстановления хрома уменьшилась на 1,87 % (с 80,1 до 78,6 %) при применении восстановителя ФС20, на 6,04 % (с 84,5 до 79,4 %) – при применении ФС45 и на 7,38 % – при применении ФС65. Степень восстановления хрома увеличивается при повышении содержания кремния в ферросилиции во всем диапазоне температур. Снижение степени восстановления хрома усиливается при $t > 1650$ °С.

На рисунке, поз. б представлено изменение степени восстановления η_{Cr} хрома от основности шлака при температуре 1600 °С и использовании в качестве восстановителя ферросилиция марок ФС20, ФС45, ФС65. Расчет показал, что повышение основности шлака с 1 до 3 способствует увеличению степени восстановления хрома. Так, степень восстановления хрома при повышении основности шлака с 1 до 3 и при использовании в качестве восстановителя ФС20 увеличилась на 17,3 % (с 69,6 до 84,2 %), при применении ФС45 – на 14,2 % (с 74,4 до 86,7 %) и при применении ФС65 – на 12,5 % (с 76,9 до 87,9 %). При восстановлении хрома из его оксидов (Cr_2O_3 и CrO) повышение концентрации CaO способствует увеличению содержания хрома в металле. Необходимо отметить, что реакции восстановления оксида хрома кремнием имеют вид [21]:



Введение оксида кальция в шихту обеспечивает смещение реакции восстановления (1) в сторону образования хрома, то есть снижение активности a_{SiO_2} образующегося SiO_2 и повышение активности $a_{Cr_2O_3}$ Cr_2O_3 , что согласуется с данными работ [6 – 8]. Присутствие оксида кальция в процессе восстановления хрома кремнием способствует связыванию образующегося оксида SiO_2 в силикат кальция.

В шлаке содержится хром не только в виде соединения Cr_2O_3 , но и в виде CrO (II) [21], поэтому имеет

место реакция, которая в значительной степени определяет равновесное содержание кремния в металле. Оксид хрома CrO (II), присутствующий в шлаке, растворим в жидком сплаве, окисление кремния происходит по реакции



На рисунке, поз. в приведена зависимость степени восстановления хрома η_{Cr} от концентрации $[Si]_{ФС}$ кремния в ферросилиции при основности шлака, равной 1, 2, 3, и температуре 1600 °С. Установлено, что повышение концентрации кремния в ферросилиции способствует увеличению степени восстановления хрома. Это объяснимо различной химической активностью кремния в этих сплавах и повышенным содержанием «свободного» кремния. Так, степень восстановления хрома увеличилась на 6,5 % (с 69,6 до 74,4 %) при повышении концентрации кремния в ферросилиции с 20 до 45 %, а при увеличении концентрации кремния с 45 до 65 % – на 3,3 % при $(CaO)/(SiO_2) = 1$. При основности шлака, равной 2, степень восстановления хрома увеличилась на 5,9 % при повышении $[Si]_{ФС}$ с 20 до 65 % и на 4,2 % – при основности шлака, равной 3. Уменьшение интенсивности увеличения степени восстановления хрома с повышением основности шлака связано с образованием в шлаке группировок, близких по составу к хромиту кальция $CaO \cdot Cr_2O_3$.

Химический состав металла, соответствующий образующемуся в восстановительный период АКР-процесса, приведен в таблице. Он зависит от содержания исходных шихтовых материалов, степени восстановления элементов и их улета в газовую фазу.

Согласно термодинамической прочности оксидов восстановление элементов происходит в следующем порядке: железо, марганец, хром. Содержание хрома в металле снижается с повышением температуры независимо от вида восстановителя и повышается при увеличении основности шлака с 1 до 3. Температура слабо влияет на содержание железа и кремния в сплаве при использовании ферросилиция марки ФС20, а при применении ФС45 и ФС65 – их содержание с повышением температуры процесса увеличивается. Содержание железа в сплаве уменьшается с увеличением концентрации кремния ферросилиция и снижением в нем количества железа. Концентрации марганца и алюминия в сплаве увеличиваются с повышением температуры, основности шлака и содержания кремния в ферросилиции.

Оксидный расплав силикотермического процесса восстановления элементов представлен следующими соединениями: CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 , CrO , MnO , Al_2O_3 и MgO . Присутствие в шлаке хрома в виде CrO (II) согласуется с данными работы [21]. Фазовый состав шлака представлен силикатами, алюминатами кальция и магнезия. Результаты термодинамического моделирова-

Химический состав металла

Chemical composition of the metal

Марка	Температура, °C	Содержание элемента, %														
		Cr	Fe	Mn	Si	Al	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Cr	Fe	Mn	Si	Al
		(CaO)/(SiO ₂) = 1					(CaO)/(SiO ₂) = 2					(CaO)/(SiO ₂) = 3				
ФС20	1500	23,06	71,71	2,31	2,93	0,00004	25,60	69,59	3,04	1,76	0,00007	26,84	68,61	3,34	1,21	0,00009
	1550	22,86	71,72	2,49	2,93	0,00008	25,40	69,59	3,17	1,79	0,00013	26,62	68,69	3,43	1,26	0,00018
	1600	22,90	71,55	2,72	2,83	0,00016	25,40	69,54	3,33	1,73	0,00025	26,56	68,66	3,54	1,24	0,00035
	1650	22,89	71,42	2,96	2,73	0,00032	25,40	69,44	3,49	1,66	0,00050	26,52	68,61	3,66	1,21	0,00069
	1700	22,34	71,64	3,22	2,80	0,00061	25,11	69,53	3,66	1,69	0,00102	26,28	68,69	3,78	1,24	0,00142
ФС45	1500	44,17	47,10	5,07	3,65	0,00017	46,60	45,39	5,81	2,20	0,00023	47,79	44,59	6,10	1,52	0,00031
	1550	43,53	47,31	5,36	3,81	0,00030	46,18	45,51	6,01	2,30	0,00042	47,43	44,71	6,24	1,62	0,00057
	1600	42,94	47,49	5,65	3,91	0,00053	48,87	45,57	6,21	2,34	0,00078	47,17	44,77	6,39	1,67	0,00104
	1650	42,14	47,81	5,95	4,10	0,00090	45,46	45,70	6,42	2,41	0,00140	46,84	44,87	6,55	1,73	0,00190
	1700	40,42	48,63	6,31	4,63	0,00152	44,52	46,10	6,67	2,69	0,00252	46,13	45,17	6,74	1,95	0,00350
ФС65	1500	55,65	33,86	6,91	3,58	0,00029	57,80	32,63	7,44	2,14	0,00039	58,83	32,05	7,65	1,46	0,00052
	1550	54,83	34,12	7,20	3,85	0,00050	57,26	32,79	7,64	2,31	0,00069	58,39	32,19	7,79	1,62	0,00092
	1600	54,02	34,39	7,50	4,09	0,00084	56,79	32,92	7,84	2,45	0,00121	58,00	32,31	7,95	1,74	0,00161
	1650	52,99	34,79	7,81	4,41	0,00138	56,18	33,12	8,06	2,63	0,00208	57,51	32,47	8,11	1,90	0,00279
	1700	51,05	35,60	8,25	5,10	0,00228	55,04	33,56	8,34	3,05	0,00362	56,62	32,79	8,33	2,24	0,00492

ния могут быть использованы для расчета процесса восстановления элементов многокомпонентной оксидной системы CaO–SiO₂–Cr₂O₃–FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ с применением в качестве восстановителя ферросилиция марок ФС20, ФС45, ФС65.

Для получения высокой степени восстановления хрома из многокомпонентной оксидной системы CaO–SiO₂–Cr₂O₃–FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ необходимо увеличить содержание оксида кальция с 25,0 до 37,5 %, что способствует повышению основности образующегося шлака, и концентрацию кремния в ферросилиции.

Выводы

Методом термодинамического моделирования для многокомпонентной оксидной системы CaO–SiO₂–Cr₂O₃–FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ проведена оценка влияния температуры, основности шлака и концентрации кремния ферросилиция на процесс восстановления хрома и химический состав металла. Установлено, что повышение температуры процесса (1500–1700 °C) снижает степень восстановления хрома. Определено положительное влияние повышения основности шлака на степень восстановления хрома. Установлено, что повышение концентрации кремния в ферросилиции способствует увеличению степени восстановления хрома. Полученные результаты термодинамического моделирования согласуются с литературными данными и могут быть использованы для расчета степени восстановления хрома из шлака при получении нержавеющей стали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Неменов А.М. События в цифрах и фактах // Металлург. 2018. № 7. С. 96 – 100.
2. International Stainless Steel Forum (ISSF). URL: <https://ussa.su/news/1898> (дата обращения: 17.05.2019).
3. Токовой О.К. Аргониксислородное рафинирование нержавеющей стали. – Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2015. – 250 с.
4. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки стали. Т. 1. – М.: Теплотехник, 2010. – 528 с.
5. Сазонов В.Н. О предыстории разработки нержавеющей сталей базовой системы легирования Fe – Cr // Металлург. 2018. № 8. С. 95 – 100.
6. Morita K., Sano N. Activity of chromium oxide in CaO – SiO₂ based slags at 1873 K. – In book: 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts (South Africa). – South Africa, 2004. P. 113 – 117.
7. Morita K., Mori M., Guo M., Ikagawa T., Sano N. Activity of chromium oxide and phase relations for the CaO – SiO₂ – CrO_x system at 1873 K under moderately reducing conditions // Steel Research. 1999. Vol. 70. No. 8-9. P. 319 – 324.
8. Morita K., Inoue A., Takayama N., Sano N. The solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – CaO slag at 1600 °C under reducing conditions // Tetsu-to-Hagane. 1988. Vol. 74. No. 6. P. 999 – 1005.
9. Wang L., Seetharaman S. Experimental studies on the sulfide capacities of CaO – SiO₂ – CrO_x slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41B. No. 4. P. 367 – 373.
10. Nakamoto M., Forsbacka L., Holappa L. Assessment of viscosity of slags in ferrochromium process. – In book: 11th Int. Ferroalloys Congress INFACON. – India, 2007. P. 159 – 164.
11. Zayakin O.V., Statnykh R.N., Zhuchkov V.I. Study of the possibility of obtaining non-decomposing slag during low-carbon ferrochrome production // Metallurgist. 2019. Vol. 62. No. 9-10. P. 875 – 881.
12. Левков Л.Я., Шурыгин Д.А., Дуб В.С., Ключай В.В., Корзун Е.Л. Исследование степени окисления хрома в оксидно-фторидных шлаках, применяемых при электрошлаковом переплаве // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 12. С. 948 – 956.

13. Акимов Е.Н., Сенин А.В., Рошин В.Е. Термодинамический анализ получения низкоуглеродистого феррохрома с применением модели ассоциированных растворов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 182 – 184.
14. Танклевская Н.М., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ возможности получения низкоуглеродистого феррохрома из местных руд. – В кн.: Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Сб. тр. XII Российского семинара. – Курган: изд. Курганского гос. ун-та, 2014. С. 42 – 44.
15. 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. Vol. 76. No. 11. P. 764 – 768.
16. Van Ende Marie-Aline, Guo Muxing, Jones Peter Tom, Blanpain Bart, Wollants Patrick. Manganese and chromium distribution between $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}_{\text{out}}\text{-CrO}_{1.5}\text{-MnO}$ slags and Fe-Cr-Mn stainless steel // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 10. P. 1331 – 1338.
17. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Thermodynamic simulation of the manufacture of Fe – Si – Ni – Cr alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2019. No. 2. P. 162 – 164.
18. Salina V.A., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. The thermodynamic evaluation of the interphase distribution of elements in the chromium and nickel-containing system. – In book: Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists «Ferroalloys: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development». Knowledge E, 2019. P. 126 – 133.
19. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. – Pori: Outokumpu research OY, 2002.
20. Глушко В.П. Термические константы веществ. Вып. IX. – М.: Академия наук СССР, 1979. – 574 с.
21. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. – Днепропетровск: Системные технологии, 2005. – 448 с.

Поступила в редакцию 9 июля 2019 г.
После доработки 15 ноября 2019 г.
Принята к публикации 22 ноября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 2, PP. 122–128.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF SILICOTHERMIC CHROMIUM REDUCTION PROCESS

V.A. Salina, V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin

Institute of Metallurgy, UB RAS, Russia, Ekaterinburg

Abstract. Thermodynamic modeling of chromium reduction from the oxide system of the following composition was carried out, (wt %): 25.0 – 37.5 CaO, 25.0 – 12.5 SiO_2 , 25 Cr_2O_3 , 5 FeO; 14 MgO, 3 MnO, 3 Al_2O_3 . Silicon of ferrosilicon of FeSi20, FeSi45, FeSi65 grades was used as a reducing agent in amount of 110 % of stoichiometrically needed for iron, manganese and chromium reduction. Modeling was performed on HSC Chemistry 6.12 software package developed by Outokumpu (Finland). Calculations were performed using “Equilibrium Compositions” module in the initial nitrogen medium at total pressure of 0.1 MPa and in temperature range of 1500 – 1700 °C with step of 50 °C. The thermodynamic characteristics of chemical compound CrO (II) was introduced into the database. Thermodynamic constants of CaCr_2O_4 compound presented in a database have been adjusted. Calculation results were presented in form of graphic dependences of change in degree of chromium reduction η_{Cr} on temperature t , slag basicity $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$, and silicon concentration in ferrosilicon $[\text{Si}]_{\text{FeSi}}$. It was shown that increase in the process temperature from 1500 to 1700 °C at $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) = 2$ reduces η_{Cr} by 1.87, 6.04 and 7.38 % when using FeSi20, FeSi45 and FeSi65 reducing agents respectively. It was found that increase in $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ from 1 to 3 at temperature of 1600 °C leads to an increase of η_{Cr} by 17.3, 14.2 and 12.5 % using FeSi20, FeSi45, and FeSi65 respectively. Increase in silicon concentration from 20 to 65 % in $[\text{Si}]_{\text{FeSi}}$ ferrosilicon facilitates an increase of η_{Cr} by 9.5, 5.9 and 4.2 % at slag basicity of 1, 2 and 3 respectively and at temperature of 1600 °C. Chemical composition of metal was determined. Results of thermodynamic modeling can be used to calculate degree of chromium reduction from recovery period slags of the argon-oxygen refining process in stainless steel production.

Keywords: thermodynamic simulation, oxide system, reduction, temperature, slag basicity, ferrosilicon, metal composition.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-122-128

REFERENCES

1. Nemenov A.M. Events: Figures and facts. *Metallurg*. 2018, no. 7, pp. 96–100. (In Russ.).
2. *International Stainless Steel Forum (ISSF)*. Available at URL: <https://ussa.su/news/1898> (Accessed 17.05.2019). (In Russ.).
3. Tokovoi O.K. *Argonokislородное рафинирование нержавеющей стали* [Argon-oxygen refining of stainless steel]. Chelyabinsk: ITS YuUrGU, 2015, 250 p. (In Russ.).
4. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Proizvodstvo stali. Protsessy vylivki, vnepechnoi obrabotki i nepreryvnoi razlivki stali. T. 1*. [Steel production. The processes of smelting, ladle treatment and continuous casting of steel. Vol. 1]. Moscow: Teplotekhnika, 2010, 528 p. (In Russ.).
5. Sazonov V.N. About prehistory of development of stainless steels of basic alloying system Fe–Cr. *Metallurg*. 2018, no. 8, pp. 95–100. (In Russ.).
6. Morita K., Sano N. Activity of chromium oxide in CaO–SiO₂ based slags at 1873 K. In: *7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts (South Africa)*, 2004, pp. 113–117.
7. Morita K., Mori M., Guo M., Ikagawa T., Sano N. Activity of chromium oxide and phase relations for the CaO–SiO₂–CrO_x system at 1873 K under moderately reducing conditions. *Steel Research*. 1999, vol. 70, no. 8-9, pp. 319–324.
8. Morita K., Inoue A., Takayama N., Sano N. The solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaO slag at 1600 °C under reducing conditions. *Tetsu-to-Hagane*. 1988, vol. 74, no. 6, pp. 999–1005.
9. Wang L., Seetharaman S. Experimental studies on the sulfide capacities of CaO–SiO₂–CrO_x slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2010, vol. 41B, no. 4, pp. 367–373.
10. Nakamoto M., Forsbacka L., Holappa L. Assessment of viscosity of slags in ferrochromium process. In: *11th Int. Ferroalloys Congress INFACON*. India, 2007, pp. 159–164.
11. Zayakin O.V., Statnykh R.N., Zhuchkov V.I. Study of the possibility of obtaining non-decomposing slag during low-carbon ferrochrome production. *Metallurgist*. 2019, vol. 62, no. 9-10, pp. 875–881.
12. Levkov L.Ya., Shurygin D.A., Dub V.S., Klochai V.V., Korzun E.L. Study of the oxidation degree of chromium in oxide-fluoride slags for ESR. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 12, pp. 948–956. (In Russ.).
13. Akimov E.N., Senin A.V., Roshchin V.E. Thermodynamic analysis of low-carbon ferrochrome production using associated solutions model. *Vestnik YuUrGU. Seriya “Metallurgiya”*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 182–184.
14. Tanklevskaya N.M., Mikhailov G.G. Thermodynamic analysis of possibility of low-carbon ferrochrome production from local ores. In: *Komp'yuternoe modelirovanie fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov. Sb. tr. XII Rossiiskogo seminar* [Computer simulation of the interphase distribution of elements in the chromium and nickel-containing system. – In book: Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists «Ferroalloys: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development». Knowledge E, 2019. P. 126 – 133.

- lation of physicochemical properties of glasses and melts. Proc. of 12th Russian Seminar]. Kurgan: izd. Kurganskogo gos. un-ta, 2014, pp. 42–44. (In Russ.).
15. 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, vol. 76, no. 11, pp. 764–768.
 16. Van Ende Marie-Aline, Guo Muxing, Jones Peter Tom, Blanpain Bart, Wollants Patrick. Manganese and chromium distribution between CaO–SiO₂–Mg_{out}–CrO_{1.5}–MnO slags and Fe–Cr–Mn stainless steel. *ISIJ International*. 2008, vol. 48, no. 10, pp. 1331–1338.
 17. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Thermodynamic simulation of the manufacture of Fe–Si–Ni–Cr alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019, no. 2, pp. 162–164.
 18. Salina V.A., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. The thermodynamic evaluation of the interphase distribution of elements in the chromium and nickel-containing system. In.: *Theor. and Pract. Conf. with Int. Participation and School for Young Scientists «Ferroalloys: Development Prospects of Metallurgy and Machine Building based on Completed Research and Development»*. Knowledge E, 2019, pp. 126–133.
 19. Roine A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database*. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
 20. Glushko V.P. *Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. IX* [Thermal constants of substances. Vol. 9]. Moscow: AN SSSR, 1979, 574 p. (In Russ.).
 21. Gasik M.I., Lyakishev N.P. *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physical chemistry and technology of electroferroalloys]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2005, 448 p. (In Russ.).
- Funding.** The work was performed according to the state assignment for IMET UB RAS and under the project No. 18-5-2345-56 of the Comprehensive Program of Ural Branch of RAS.
- Information about the authors:**
- V.A. Salina**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (valentina_salina@mail.ru)
V.I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher (ntm2000@mail.ru)
O.V. Zayakin, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Steel and Ferroalloys (zferro@mail.ru)

Received July 9, 2019
 Revised November 15, 2019
 Accepted November 22, 2019