

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

*Е.Н. Акимов, А.В. Сенин, В.Е. Рощин*

Выполнен термодинамический анализ химической системы производства низкоуглеродистого феррохрома алюмотермическим и силикотермическим методом. Оценено влияние расхода каждого восстановителя на извлечение хрома, а также на распределение элементов между металлической и шлаковой фазами.

*Ключевые слова:* термодинамический анализ, модель ассоциированных растворов, низкоуглеродистый феррохром.

Число возможных равновесных процессов, сопровождающих основные реакции восстановления хрома и железа при производстве низкоуглеродистого феррохрома, как правило, велико. Поэтому для описания процессов необходимо прогнозировать результаты химических взаимодействий и фазовых превращений в многоэлементных гетерофазных неорганических системах. Использование специальных программ для полного термодинамического моделирования позволяет рассчитать состав шлаковой и металлической фазы, распределение элементов между фазами, извлечение ведущего элемента и другие показатели.

В работе [1] описана технология получения низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора путём использования комплексного восстановителя – ферросиликохрома и алюминия. Установлено, что наиболее эффективные технико-экономические показатели процесса достигаются при поочередном использовании восстановителей – алюминия, а затем кремния.

Целью данной работы является термодинамический анализ химической системы производства низкоуглеродистого феррохрома алюмотермическим и силикотермическим методом, а именно оценка влияния расхода каждого восстановителя на извлечение хрома, а также на распределение элементов между металлической и шлаковой фазами.

Полное термодинамическое моделирование проводили с использованием программного комплекса «TERRA» [1]. Термохимические характеристики веществ взяты в справочных изданиях, отсутствующие данные оценены авторами по известным методикам, данные согласованы между собой и с экспериментальными данными о термодинамической активности компонентов в металлургических растворах. Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора [2].

Расчёты выполняли в двух вариантах. В первом варианте расчётов в качестве исходных параметров системы задавали состав компонентов,

вносимых шихтовыми материалами и восстановителем – ферросиликохромом (стехиометрический расход), кг:

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
520,2	125,8	72,7	216,2	82,5
CaO	P	Cr	Si	Fe
887,6	0,16	103,9	201,8	89,9

Во втором варианте расчётов в качестве исходных параметров системы задавали состав компонентов, вносимых шихтовыми материалами и восстановителем – алюминием (стехиометрический расход), кг:

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
520,2	125,0	71,9	203,7	81,0
CaO	P	Al	Fe	
117,3	0,002	188,7	1,9	

Расход восстановителя изменяли в пределах от 0 до 2,0 от стехиометрически необходимого для восстановления хрома и железа.

В качестве составляющих жидкого раствора шлаковой фазы принимали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Для металлической фазы в качестве составляющих приняли Fe, Si, Al, Cr, FeSi, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, FeSi<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrSi, CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

На рис. 1–3 представлены результаты расчётов изменения состава металла и шлака при температуре 1750 °С в зависимости от увеличения расхода восстановителей (ферросиликохрома или алюминия), использованных по отдельности.

Расчёты выполнены для общего давления в системе 0,1 МПа (1 атм) и температуры 2023 К.

На рис. 1 представлены результаты расчёта содержания составляющих шлаковой фазы с увеличением расхода восстановителей.

При восстановлении руды ферросиликохромом в присутствии большого количества известки в шлаковой фазе образуются соединения CaO·SiO<sub>2</sub>,

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , понижающие активность  $\text{SiO}_2$  как оксидного продукта восстановления хрома. В шлаковой фазе образуется в небольшом количестве силикат хрома  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ , поскольку кремнезем связан в более прочные силикаты кальция. В результате наблюдается низкая концентрация хрома в

двухвалентном состоянии. Часть извести расходуется на образование алюминатов кальция, связывая весь оксид алюминия.

При восстановлении алюминием процесс идет более сложно с образованием большого количества ассоциатов. При малых расходах извести в

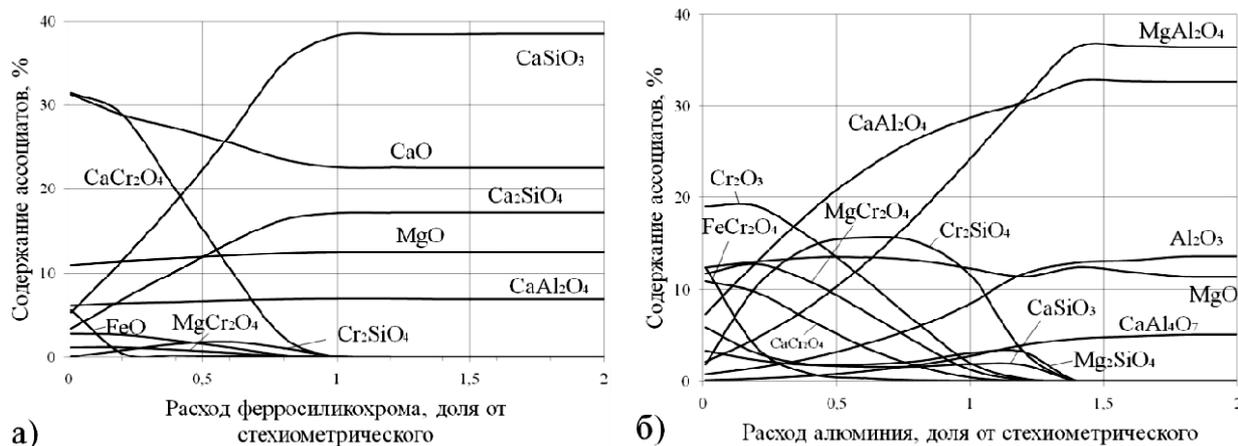


Рис. 1. Изменение содержания ассоциатов в шлаковой фазе при увеличении расхода восстановителя:  
а – ферросиликохрома; б – алюминия

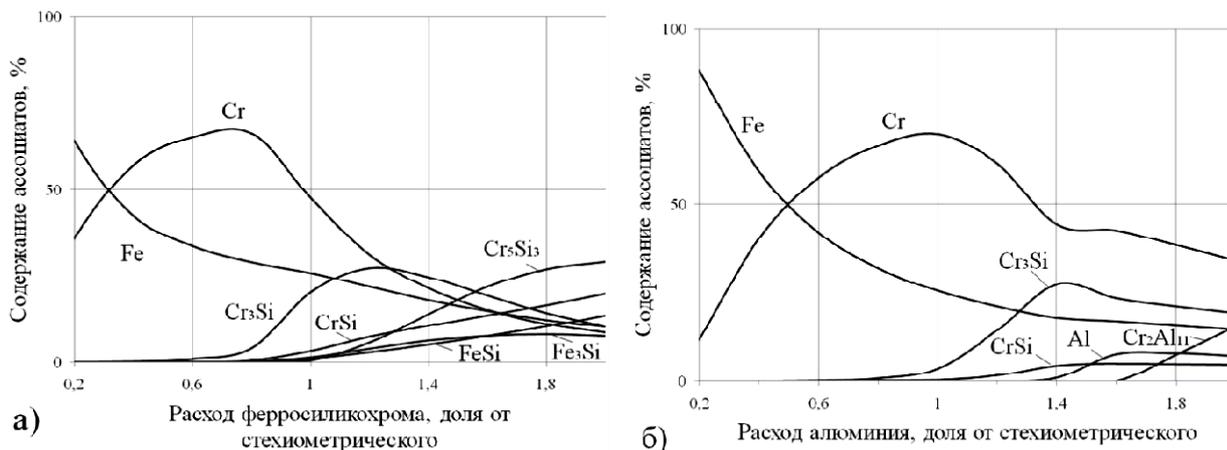


Рис. 2. Изменение содержания ассоциатов в металлической фазе при увеличении расхода восстановителя:  
а – ферросиликохрома; б – алюминия

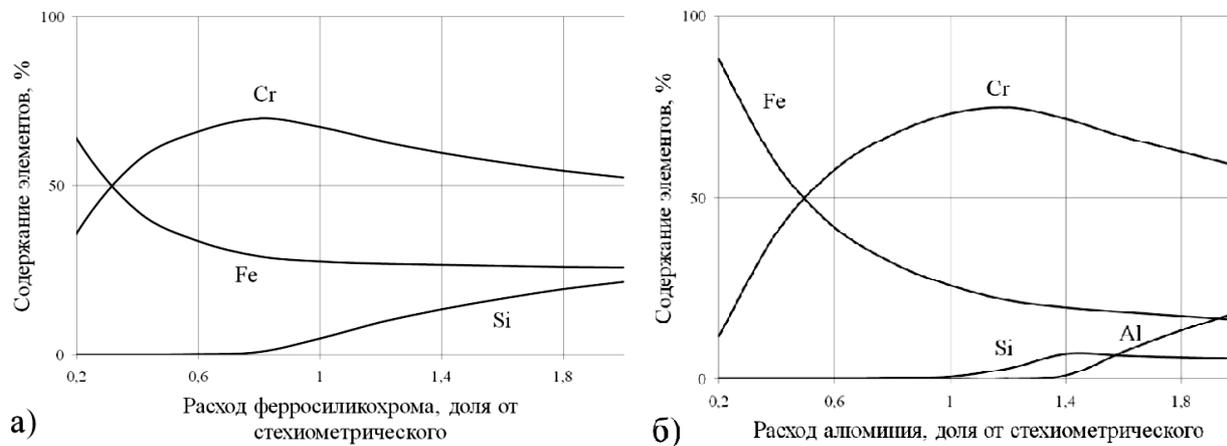
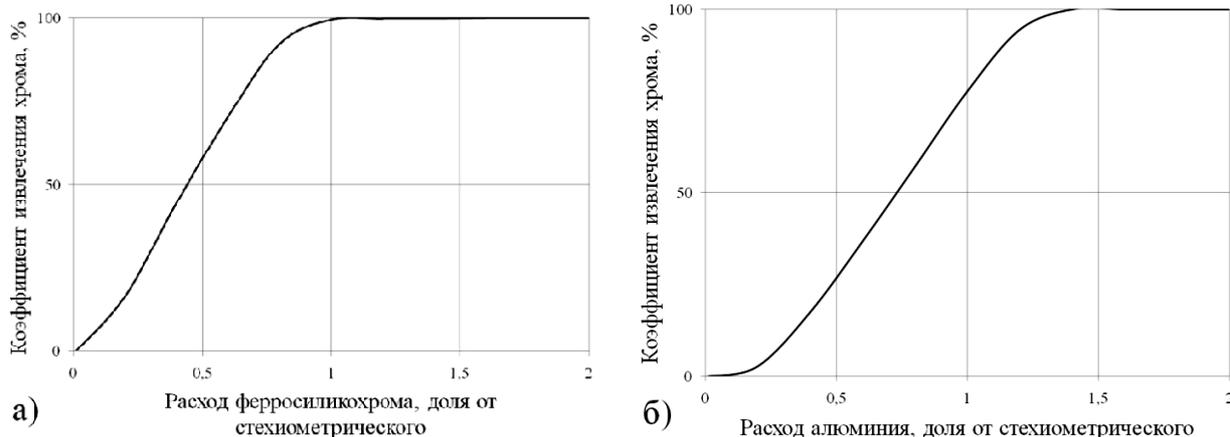


Рис. 3. Изменение содержания элементов в сплаве при увеличении расхода восстановителя:  
а – ферросиликохрома; б – алюминия



**Рис. 4. Степень извлечения хрома при увеличении расхода восстановителя:**  
**а – ферросиликохрома; б – алюминия**

шихте, высокой концентрации оксида алюминия и низкой концентрации оксида кремния в конечном шлаке оксид кальция связывается преимущественно в алюминаты кальция, а не в силикаты кальция. В результате создаются условия для формирования в шлаке силиката двухвалентного хрома  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ , при этом затрудняется восстановление хрома.

На рис. 2 представлены результаты расчёта изменения содержания составляющих в металлической фазе с изменением расхода восстановителей, на рис. 3 – изменения состава металлического сплава по химическим элементам, на рис. 4 – изменения коэффициента извлечения хрома в металл.

Хром и железо переходят в металл практически полностью уже при расходе ферросиликохрома 0,8 от стехиометрически необходимого. При дальнейшем увеличении расхода ферросиликохрома резко увеличивается концентрация кремния в конечном сплаве.

При использовании алюминия восстановление хрома затруднено вследствие связывания его в силикат хрома, полное восстановление достигается при расходе алюминия, превышающем стехиометрический на 20 %. Таким образом, при стехиометрическом расходе алюминия происходит недовосстановление хрома и восстановление кремния из руды, что отрицательно сказывается на технико-экономических показателях плавки и качестве металла.

Представляется перспективным использовать поочередно алюминий и ферросиликохром для

восстановления хрома из хромовой руды. На первой стадии целесообразно использовать только алюминий с получением расплава с высоким содержанием кремния, а затем – ферросиликохром с рафинированием металла от кремния. Такое разделение позволит получать более качественный металл. Алюминий, используемый как восстановитель хрома, железа и кремния из руды, необходимо задавать в количестве, на 20 % большем стехиометрически необходимого для полного восстановления хрома, что позволит увеличить долю кремния в сплаве. Ферросиликохром необходимо давать в количестве, несколько меньшем стехиометрически необходимого с учетом повышенного содержания кремния в металле после первого этапа.

#### **Литература**

1. Воронов, Ю.И. Особенности выплавки низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора / Ю.И. Воронов, В.Н. Карноухов, Е.Н. Акимов // *Электротехнология*. – 2011. – № 1. – С. 4–6.
2. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: *Металлургия*, 1994. – 352 с.
3. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.

**Акимов Евгений Николаевич**, аспирант кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: lord2003@mail.ru.

**Сенин Анатолий Владимирович**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679584. E-mail: avs\_120260@mail.ru.

**Роцин Василий Ефимович**, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679161. E-mail: vero@met.susu.ac.ru.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF LOW-CARBON FERROCHROME PRODUCTION USING THE MODEL OF ASSOCIATED SOLUTIONS

*E.N. Akimov, A.V. Senin, V.E. Roshchin*

A thermodynamic analysis of chemical system of low-carbon ferrochrome production by silico-thermic and aluminothermic method is carried out. The effects of consumption of each reducing agent and distribution of elements between metal and slag phases on the extraction of chromium are estimated.

*Keywords: thermodynamic analysis, model of associated solutions, low-carbon ferrochrome.*

**Akimov Evgeniy Nikolaevich**, post-graduate student of the Metallurgy and Foundry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. E-mail: lord2003@mail.ru.

**Senin Anatoliy Vladimirovich**, candidate of chemical science, associate professor of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679584. E-mail: avs\_120260@mail.ru.

**Roshchin Vasily Efimovich**, doctor of engineering science, professor of the Metallurgy and Foundry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679161. E-mail: vero@met.susu.ac.ru.

*Поступила в редакцию 6 марта 2013 г.*