

# Құрамында бор бар силикохромды қолдану арқылы төмен көміртекті феррохромды балқыту процесін термодинамикалық модельдеу

<sup>1</sup>**КИМ Александр Сергеевич**, т.ғ.д., бас ғылыми қызметкер, boron\_213@mail.ru,

<sup>1</sup>**АКБЕРДИН Александр Абдуллаевич**, т.ғ.д., профессор, Akberdon\_38@mail.ru,

<sup>2</sup>**СУЛТАНГАЗИЕВ Руслан Бауыржанович**, PhD, доцент м.а., sulrus83@mail.ru,

<sup>3</sup>**ЗАЯКИН Олег Вадимович**, т.ғ.д., бас ғылыми қызметкер, zferro@mail.ru,

<sup>2\*</sup>**АДАМОВА Гульден Хасеновна**, докторант, guldenaa@mail.ru,

<sup>1</sup>Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Ермаков көшесі, 63, Қарағанды, Қазақстан,

<sup>2</sup>«Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Н. Назарбаев даңғылы, 56, Қарағанды, Қазақстан,

<sup>3</sup>Ресей ғылым академиясының Орал бөлімшесі металлургия институты, Амундсен көшесі, 101, Екатеринбург, Ресей,

\*автор-корреспондент.

**Аңдатпа.** Сандық модельдеудің міндеті химиялық және фазалық түрлендірулер маңызды рөл атқаратын күрделі химиялық құрамы бар жүйелерді зерттеу үшін максималды энтропия принципіне негізделген көпкомпонентті гетерогенді жүйелерді есептеудің әмбебап бағдарламасы TERRA пайдаланылды. Феррохромды өндіру процесінің термодинамикалық талдауы төмен көміртекті феррохромды балқытудың нақты процесіне жақындау үшін артық кремнийді тотықтыру үшін жұмыс аумағына оттегін енгізу арқылы кремнийді пайдалану дәрежесін ескеру қажет екенін көрсетті. Шихтаның құрамы мен температурасының балқыту өнімдерінің химиялық және фазалық құрамына әсері зерттеліп, шихта элементтерінің металға өту дәрежесі белгіленіп, қорытпаны алудың оңтайлы шарттары табылды. Жүргізілген термодинамикалық талдау негізінде сонымен қатар процесс температурасын таңдау (1750-1800°C және одан жоғары) балқудың кинетикалық жағдайларымен, түзілген металдың және шлактардың балқу температурасымен байланысты екені көрсетілген. Сондықтан, бор оксидінің болуы қожды ыдыраудан тұрақтандырумен қатар, оның балқу температурасын төмендетеді. Төмен температуралы бор фазалары есебінен сұйық фазаның ерте пайда болуы оның тотықсыздану реакцияларының ығысуын қамтамасыз етеді деп күтілуде. Бұл ережелердің барлығы технологиялық параметрлерді әзірлеу бойынша жоғары температуралық тәжірибелік жұмыстар кезінде жүзеге асырылатын болады.

**Кілт сөздер:** термодинамикалық талдау, TERRA, фазалық құрам, кремний, ферросиликохром, хром кені, шихта, тотықсыздандырғыш, шлак, бор, ФСХ-48, температура диапазоны, силикат.

**Кіріспе.** Процесті термодинамикалық талдау үшін максималды энтропия принципіне негізделген көпкомпонентті гетерогенді жүйелерді есептеудің әмбебап бағдарламасы TERRA пайдаланылды [1]. Сандық модельдеудің міндеті химиялық және фазалық түрлендірулер маңызды рөл атқаратын күрделі химиялық құрамы бар жүйелерді зерттеу болып табылады.

Шихтаның құрамы мен температурасы-

ның балқыту өнімдерінің химиялық және фазалық құрамына әсері зерттеліп, шихта элементтерінің металға өту дәрежесі белгіленіп, қорытпаны алудың оңтайлы шарттары табылды.

Модельдеу үшін элементтердің балқыту өнімдеріне өтуінің нақты коэффициенттерін ескере отырып, теориялық талдау негізінде белгіленген металл өндірудің нақты технологиялық процесі үшін келесі шарттар қа-

былданды [2]:

- ферросиликохром – 100 кг;
- хром кені (X) – 244,007 кг;
- әк (известь) (У) – 245,846 кг.

Шихтаны есептеу үшін қолданылатын бастапқы материалдардың химиялық құрамы 1, 2 кестелерде көрсетілген.

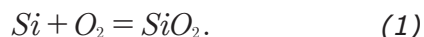
Жұмыс аумағын есептеу үшін шихтаның құрамы 100 кг кен үшін қайта есептеледі:

- хром кені – 100 кг;
- ферросиликохром – 41 кг;
- әк (известь) – 101 кг.

Аналитикалық зерттеу. Силикохромды тұтыну шығынын (тотықсыздандырғыштың жетіспеуі және артық болуы) қалпына келтіру процестеріне, металл мен шлактардың құрамына әсерін анықтау үшін қалпына келтіру мөлшерінің өзгеру диапазонын кеңейту арқылы есептеулер жүргізілді [2]. Атап айтқанда 100 кг кенге есептелген 41 кг, 31, 36 және 46 кг-ға қосымша тотықсыздандырғыштың шығындары қабылданады.

1-кестеде оттегіні енгізген кезде есептелген шихта құрамының жұмыс аумағы (41 кг силикохромды тұтыну кезінде) көрсетілген.

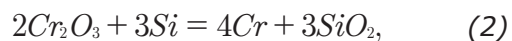
Осыған ұқсас есептеулер кремнийдің тиімділігін есепке алмастан силикохромды (31, 36 және 46) жұмсайтын қождар үшін жүргізілді. Есептердің екінші қатарында кремнийдің атмосфералық оттегімен шихтаның есептелген құрамының жұмыс аумағына (41 кг ферросиликохроммен) тотығуды есепке алу үшін оттегі берілген кремнийдің 25% тотықтыратын етіп белгіленді (1):



Біз есептеулердің екі сериясын жүргіздік. Есептердің бірінші сериясы силикохромның (31, 36, 41, 46 кг) тұтыну шегінің кеңеюімен кремнийдің тиімділігін есепке алмай жүргізілді. Кремнийдің пеш атмосферасының оттегімен тотығуын есепке алу үшін есептелген құрамдағы кремнийдің 25% тотығуы үшін жұмыс аумағына оттегі берілді (41 кг кремний хромы бар нұсқа).

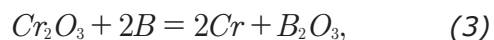
Модельдеу нәтижелері бөлме температурасынан 3000°C-қа дейінгі температура диапазонында металл мен шлактардың тү-

зілуі кезінде шихта материалдарының фазалық құрамының өзгеруін көрсететін 1, 2 суреттерінде берілген. 1, 2 суреттері берілген температурадағы металдың фазалық құрамын көрсетеді [3]. Хром кенін кремниймен тотықсыздандырудың негізгі реакциясы (2) теңдеу:



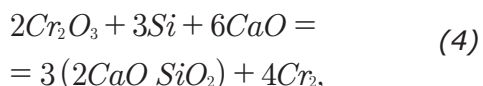
$$\Delta G_{273}^0 = -463,353 \text{ кДж},$$

және бордың тотықсыздану реакциясы (3) теңдеумен сипатталады:



$$\Delta G_{273}^0 = -140,083 \text{ кДж}.$$

Негізгі оксидтің CaO қатысуымен хромының кремниймен тотықсыздану реакциясының ықтималдығы SiO<sub>2</sub> реакция өнімінің күшті кальций силикаттарымен байланысуына байланысты артады, бұл жалпы реакцияның Гиббс энергиясының жоғары мәндерімен расталады (4):



$$\Delta G_{273}^0 = -869,463 \text{ кДж}.$$

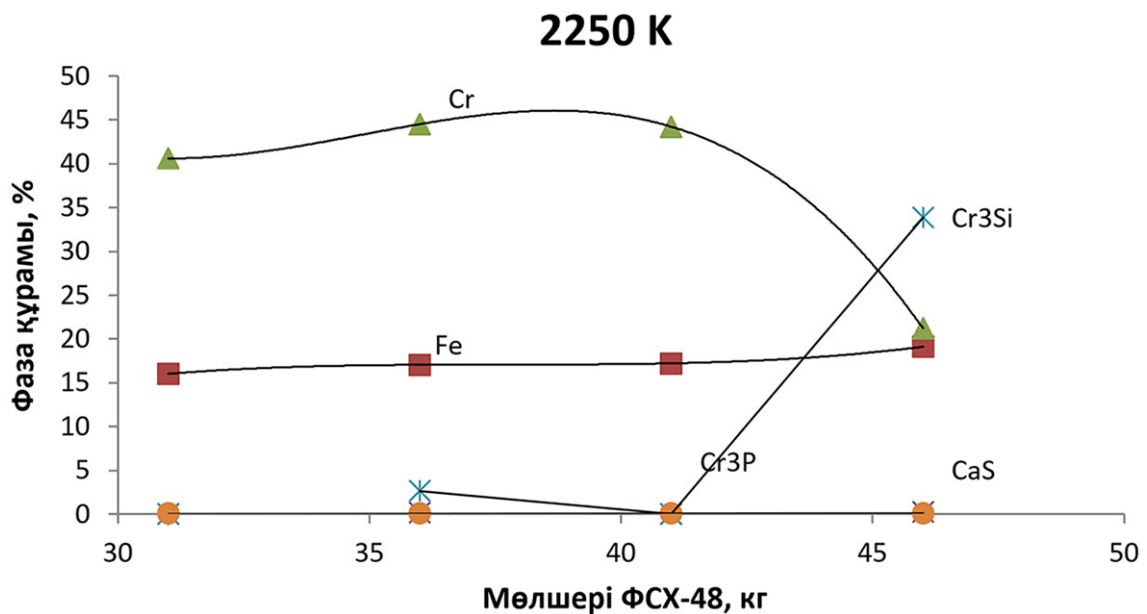
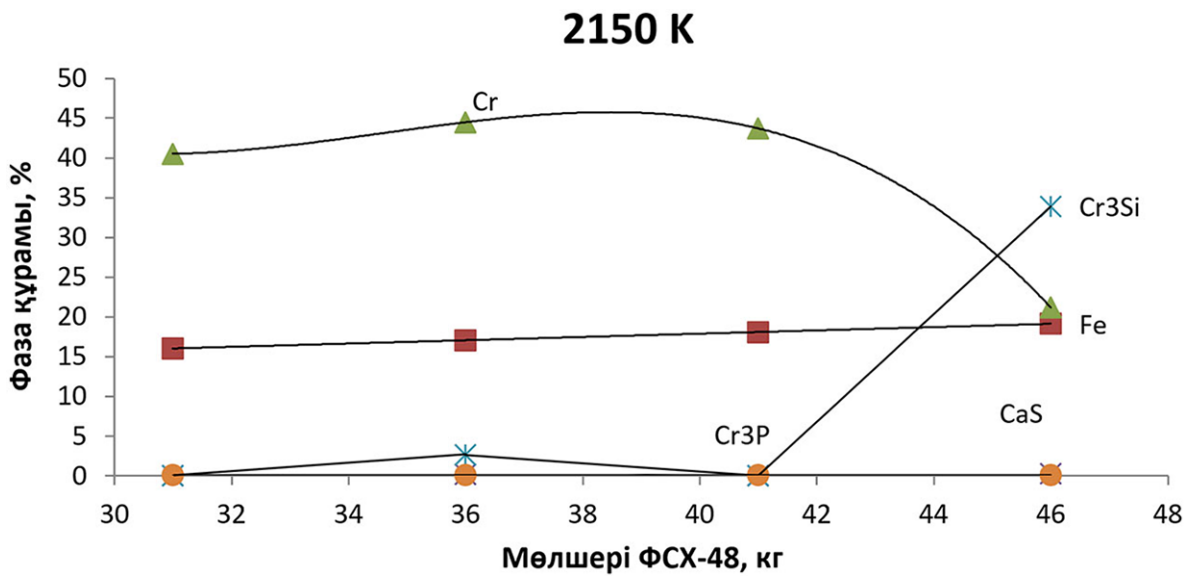
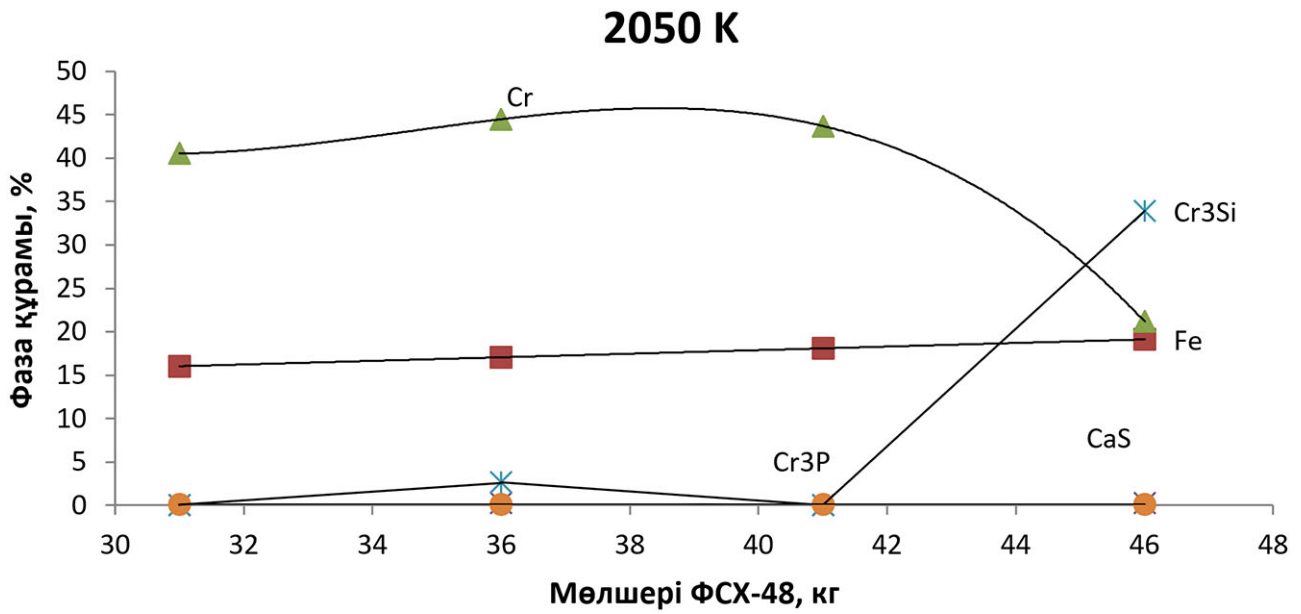
Бұл реакциялардың термодинамикалық сипаттамалары бөлме температурасында  $\Delta G_T^0$  теріс мәнге ие екенін көрсетеді, яғни, бұл реакциялардың жүру мүмкіндігі, бұл есептеулердің нәтижелерімен расталады.

Есептеудің барлық нұсқаларында металл мен шлақтың соңғы құрамы дерлік бөлме температурасында қалыптасады. Металлдың құрамы 2250 К жоғары температурада кейбір өзгерістерге ұшырайды, бұл кезде металл компоненттерінің газ фазасына өту процесі басталады. Талдау үшін біз 2050 К температурада металл мен шлақтың есептелген құрамдары қабылданды.

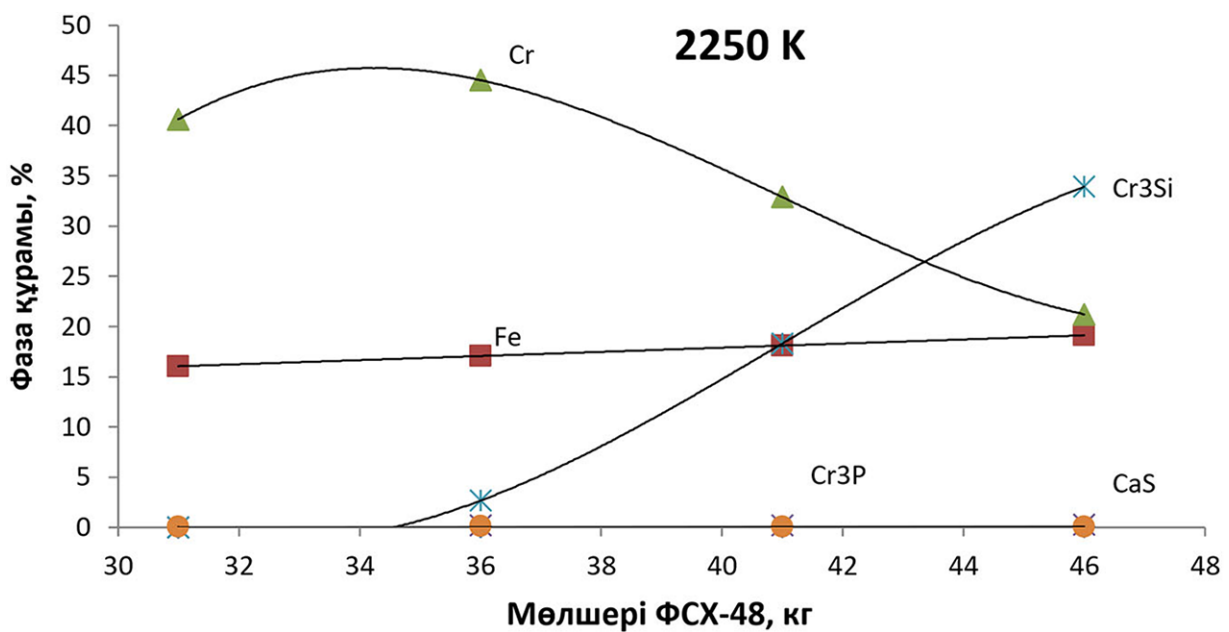
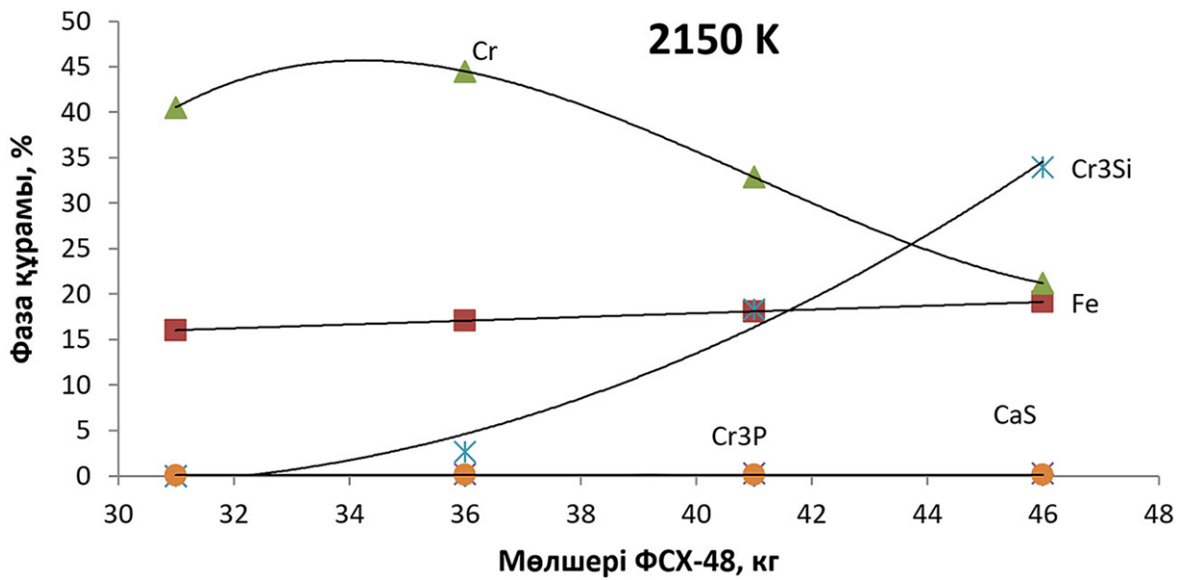
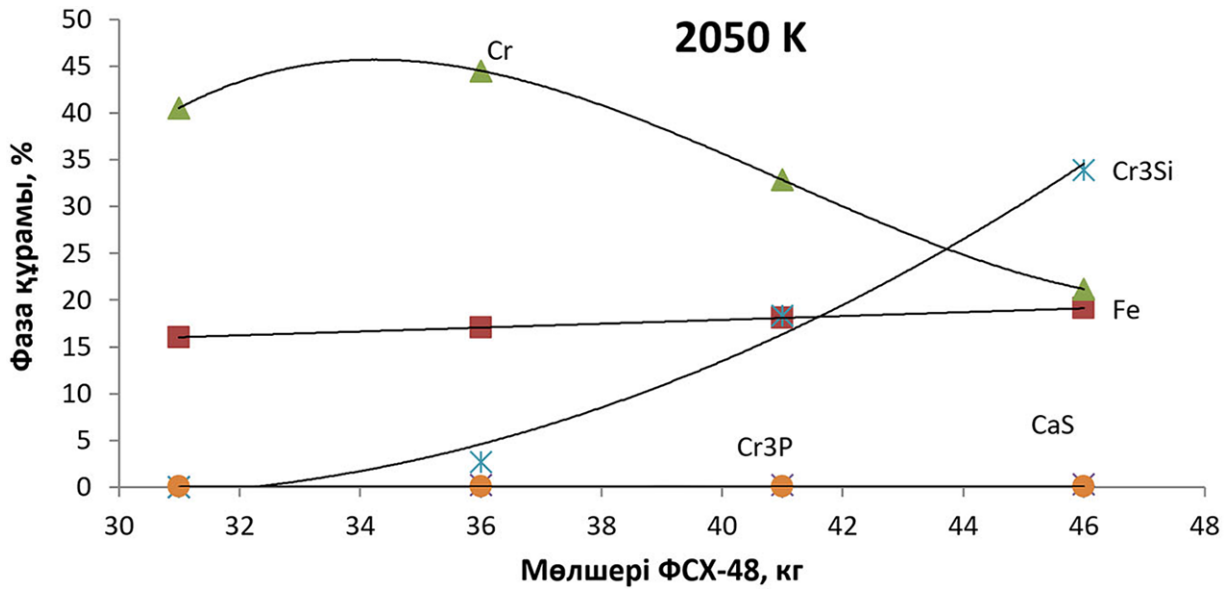
Бұл температура диапазонында шлақтың құрамы да шамалы өзгереді. Негізгі шлақ фазасы екікальцийлы силикат 2CaO·SiO<sub>2</sub>, түзілу реакциясы (5):

1-кесте – Шихта материалдарынан оксидтер мен элементтердің келуі

Шихта компоненттері	Оксидтер мен элементтердің келуі							
Хром кені Әк	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–
	51,6	12,4105	8,2358	8,7862	91,2	19,1846	0,01408	–
Силикохром	Cr	Si	C	P	S	Fe	B	O <sub>2</sub>
	13,366	19,147	0,0246	0,00902	0,04144	0,205	5,4705	8,446



1-сурет – Металдың фазалық құрамының өзгеруі ФСХ-48 мөлшеріне байланысты



2-сурет – Металдың фазалық құрамының өзгеруі ФСХ-48 мөлшеріне байланысты



Сондай-ақ бөлме температурасында  $\Delta G_T^0$  теріс мәні бар

$$(\Delta G_{273}^0 = -108,04 \text{ кДж}).$$

Кремнийдің оттегімен тотығуын есепке алмай жүргізілген есептеулер силикохром кремнийінің пайдалану коэффициентін ескере отырып жүргізілген есептелген деректермен мүлдем келіспейді [4,5]. Силикохромның әртүрлі құрамымен жүргізілген есептеулер тізбегі металдағы силикохромды тұтынудың жоғарылауымен кремний мөлшері артады, ал тапшылығында металдағы

хром мөлшері азаяды. Ал хромның толық тотықсыздануын қамтамасыз ететін силикохромды тұтыну кезінде шлақтың құрамы технологиялық есептеулермен көрсетілгеннен қатты ерекшеленеді. Шлактың негізділігі 1,85 орнына 2,0 және одан жоғары болады. Силикохром шығынының өзгеруімен металл мен шлактардың фазасы мен химиялық құрамы 2, 3, 4, 5 кестеде көрсетілген [6].

**Зерттеу нәтижелері.** Феррохромды өндіру процесінің термодинамикалық талдауы төмен көміртекті феррохромды балқытудың нақты процесіне жақындау үшін артық кремнийді тотықтыру үшін жұмыс аумағына оттегін енгізу арқылы кремнийді пайдалану дә-

2-кесте – Металдың фазалық құрамы

Шихтадағы силикохром мөлшері, кг	Құрамы, %						Металл мөлшері, кг
	Cr <sub>3</sub> P	Fe	Cr	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> Si	CaS	
31	0,138	28,263	71,442	–	–	0,157	56,72758
36	0,132	26,393	68,821	0,369	4,127	0,158	64,64841
41	0,131	25,962	47,12	0,39	26,263	0,134	69,68914
46	0,132	25,587	28,358	0,408	45,388	0,127	74,73841
41*	0,148	29,189	70,513	–	–	0,15	61,98463

Ескертпе – 41\* – Жұмыс аумағына оттегін енгізу.

3-кесте – Шлактың фазалық құрамы

Шихтадағы силикохром мөлшері, кг	Құрамы, %									
	2CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3MgO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
31	–	–	68,723	13,162	–	0,785	–	11,57	4,24	1,52
36	–	–	77,175	5,535	4,592	0,928	–	11,77	–	–
41	–	–	76,99	5,650	4,530	1,060	–	11,77	–	–
46	–	–	76,85	5,74	4,47	1,170	–	11,77	–	–

4-кесте – Металдың химиялық құрамы

Шихтадағы силикохром мөлшері, кг	Құрамы, %						
	C	Cr	Fe	Si	P	S	Ca
31	–	71,55	28,26	–	0,023	0,069	–
36	0,033	72,69	26,39	0,61	0,022	0,07	0,088
41	0,024	69,721	26,19	3,91	0,022	0,059	0,074
46	0,037	67,42	25,58	6,821	0,022	0,057	0,07
41*	–	70,64	29,188	–	0,024	0,066	0,082

Ескертпе – 41\* – Жұмыс аумағына оттегін енгізу.

5-кесте – Шлактың химиялық құрамы							
Шихтадағы силикохром мөлшері, кг	Құрамы, %						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
31	54,94	23,97	4,97	11/57	4,24	0,31	2,29
36	55,87	26,97	5,05	11,76	–	0,35	2,072
41	55,92	26,86	5,05	11,77	–	0,4	2,082
46	55,93	26,80	5,05	11,77	–	0,45	2,087
41*	51,75	28,24	4,68	10,89	4,06	0,38	1,83

Ескертпе – 41\* – Жұмыс аумағына оттегін енгізу.

режесін ескеру қажет екенін көрсетті.

Жүргізілген термодинамикалық талдау негізінде сонымен қатар процесс температурасын таңдау (1750-1800°C және одан жоғары) балқудың кинетикалық жағдайларымен, түзілген металдың және шлактардың балқу температурасымен байланысты екені көрсетілген. Сондықтан бор оксидінің болуы қожды ыдыраудан тұрақтандырумен қатар, оның балқу температурасын төмендетеді, ал төмен температуралы бор фазалары есебі-

нен сұйық фазаның ерте пайда болуы оның тотықсыздану реакцияларының ығысуын қамтамасыз етеді деп күтілуде. Бұл ережелердің барлығы технологиялық параметрлерді әзірлеу бойынша жоғары температуралық тәжірибелік жұмыстар кезінде жүзеге асырылатын болады.

*Барлық тәжірибелік жұмыстар Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институтында жүргізілді. (Қарағанды қ., Қазақстан).*

## ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
2. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Metallurgia, 1988. 784 с.
3. Привалов О.Е., Платонов В.Ю., Головачев Н.П., Такенов Т.Д. Производственный опыт освоения технологии выплавки ферросиликохрома на мощных печах типа РКЗ-63И1. Физико-хим. и технол. вопросы метал. производства Казахстана: сб. науч. тр. Химико-металлургического института им. Ж. Абишева. – Алматы, 2002. С. 206-208.
4. Вундер А.Ю., Островский Я.И., Шатов Ю.И., Плетнев В.В. Совершенствование технологии выплавки ферросиликохрома ВСХ20 двухстадийным способом. Производство ферросплавов: сб. науч. тр. Сибирского металлургического института. – Новокузнецк, 1984. 106 с.
5. Фадеев В.И., Островский Я.И., Веселовский И.А. и др. Использование шубаркольского угля при производстве ферросиликохрома. Научно-технический прогресс в металлургии: сб. науч. тр. РИК по учебной и методической литературе. – Алматы, 2009. С. 265-268.
6. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ: Учебное пособие. – СПб: СПбГИ (ТУ), 2012. 147 с.

### **Термодинамическое моделирование процесса выплавки низкоуглеродистого феррохрома с использованием борсодержащего силикохрома**

<sup>1</sup>**КИМ Александр Сергеевич**, д.т.н., главный научный сотрудник, boron\_213@mail.ru,

<sup>1</sup>**АКБЕРДИН Александр Абдуллаевич**, д.т.н., профессор, Akberdon\_38@mail.ru,

<sup>2</sup>**СУЛТАНГАЗИЕВ Руслан Бауыржанович**, PhD, и.о. доцента, sulrus83@mail.ru,

<sup>3</sup>**ЗАЯКИН Олег Вадимович**, д.т.н., главный научный сотрудник, zferro@mail.ru,

<sup>2\*</sup>**АДАМОВА Гульден Хасеновна**, докторант, guldenaa@mail.ru,

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, ул. Ермакова, 63, Караганда, Казахстан,

<sup>2</sup>НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова», пр. Н. Назарбаева, 56, Караганда, Казахстан,

<sup>3</sup>Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, Россия,

\*автор-корреспондент.

**Аннотация.** Программа для расчета многокомпонентных гетерогенных систем TERRA, основанная на принципе максимума энтропии, применялась для исследования систем со сложным химическим составом, в которых задачей численного моделирования являются химические и важную роль играют фазовые превращения. На основе проведенного термодинамического анализа также показано, что выбор температуры процесса (1750-1800°C и более) связан с кинетическими условиями плавки, температурой плавления образующихся металла и шлака. Поэтому ожидается, что присутствие оксида бора, помимо стабилизации шлаков от распада, снизит его температуру плавления, а раннее появление жидкой фазы, за счет низкотемпературных борных фаз, обеспечит сдвиг реакций восстановления хрома кремнием в низкотемпературную область. Все эти положения будут реализованы при проведении высокотемпературных экспериментальных работ по отработке технологических параметров. Изучено влияние состава и температуры шихты на химический и фазовый состав продуктов плавки, определена степень перехода элементов шихты в металл, найдены оптимальные условия получения сплава. Проведенный термодинамический анализ процесса производства феррохрома показал, что для приближения к реальному процессу плавки низкоуглеродистого феррохрома необходимо учесть степень использования кремния путем ввода в рабочее тело кислорода для окисления избыточного по расчету кремния.

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, TERRA, фазовый состав, кремний, ферросиликохром, хромовая руда, шихта, восстановитель, шлак, бор, ФСХ-48, диапазон температур, силикат.

### **Thermodynamic Modeling of the Smelting Process Low-carbon Ferrochrome Using Boron-containing Silicochrome**

<sup>1</sup>**KIM Aleksandr**, Dr. of Tech. Sci., Chief Researcher, boron\_213@mail.ru,

<sup>1</sup>**AKBERDIN Aleksandr**, Dr. of Tech. Sci., Professor, Akberdon\_38@mail.ru,

<sup>2</sup>**SULTANGAZIEV Ruslan**, PhD, Acting Associate Professor, sulrus83@mail.ru,

<sup>3</sup>**ZAJAKIN Oleg**, Dr. of Tech. Sci., Chief Researcher, zferro@mail.ru,

<sup>2\*</sup>**ADAMOVA Gulden**, Doctoral Student, guldenaa@mail.ru,

<sup>1</sup>Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Ermekov Street, 63, Karaganda, Kazakhstan,

<sup>2</sup>NPJSC «Abylkas Saginov Karaganda Technical University», N. Nazarbayev Avenue, 56, Karaganda, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Institute Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen Street, 101, Yekaterinburg, Russia,

\*corresponding author.

**Abstract.** The TERRA program for calculating multicomponent heterogeneous systems, based on the principle of maximum entropy, was used to study systems with a complex chemical composition, in which the task of numerical modeling is chemical and phase transformations play an important role. The effect of charge composition and temperature on the chemical and

*phase composition of melting products was studied, the degree of transition of charge elements into metal was determined, and optimal conditions for obtaining the alloy were found. The thermodynamic analysis of the ferrochromium production process showed that in order to approach the real process of low-carbon ferrochromium smelting, it is necessary to take into account the degree of silicon use by introducing oxygen into the working fluid to oxidize excess silicon according to the calculation. On the basis of the performed thermodynamic analysis, it is also shown that the choice of the process temperature (1750-1800°C and more) is associated with the kinetic conditions of melting, the melting temperature of the formed metal and slag. Therefore, it is expected that the presence of boron oxide, in addition to stabilizing slag from decomposition, will reduce its melting point, and the early appearance of the liquid phase due to low-temperature boron phases will ensure a shift in the reduction reactions of chromium with silicon to the low-temperature region. All these provisions will be implemented during high-temperature experimental work on the development of technological parameters.*

**Keywords:** *thermodynamic analysis, TERRA, phase composition, silicon, ferrosilicochrome, chromium ore, charge, reducing agent, slag, boron, FSH-48, temperature range, silicate.*

## REFERENCES

1. Belov G.V., Trusov B.G. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. Moscow: MGTU imeni N.Je. Bauman, 2013. 96 p.
2. Gasik M.I., Ljakishev N.P., Emlin B.I. Теория и технология производства ферросплавов. Moscow: Metallurgija, 1988. 784 p.
3. Privalov O.E., Platonov V.Ju., Golovachev N.P., Takenov T.D. Производственный опыт освоения технологии выплавки ферросиликохрома на мoshhных печах типа РКЗ-6311. Физико-хим. и технол. вопросы метал. производства Казахстана: сб. науч. тр. Химико-металлургического института им. Ж.Абисheva. – Almaty, 2002. Pp. 206-208.
4. Vunder A.Ju., Ostrovskij Ja.I., Shatov Ju.I., Pletnev V.V. Совершенствование технологии выплавки ферросиликохрома VSH20 двухстадийным способом. Производство ферросплавов: сб. науч. тр. Сибирского металлургического института. – Novokuzneck, 1984. 106 p.
5. Fadeev V.I., Ostrovskij Ja.I., Veselovskij I.A. i dr. Испол'зование шубаркол'ского угля при производстве ферросиликохрома. Научно-технический прогресс в металлургии: сб. науч. тр. РИК по учебной и методической литературе. – Almaty, 2009. Pp. 265-268.
6. Udalov Ju.P. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических вешеств: Учебное пособие. – Saint Petersburg: SPbGTI (TU), 2012. 147 p.