

# Краткие сообщения

УДК 669.53+544.3

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА ОТ ЦИНКА

А.В. Сенин, И.В. Чуманов

Расчетным методом термодинамического анализа оценивается возможность удаления цинка из расплава железа при переплаве оцинкованного стального лома.

*Ключевые слова:* рафинирование стали, цинк, термодинамическое моделирование.

Цинк обладает рядом специфических физических и химических свойств, которые можно использовать для его удаления из расплавленной стали. Цинк имеет относительно низкие температуры плавления (419 °С) и кипения (906 °С), поэтому при нагреве твердого оцинкованного стального лома должен полностью испаряться. В окислительных условиях нагрева часть цинка перейдет в оксид цинка и будет впоследствии ассимилирована шлаком. Однако если оцинкованный лом попадает в расплавленный металл, то цинк растворяется в железе и условия его удаления изменяются.

Цинк и железо обладают заметным химическим сродством друг к другу, что подтверждается существованием нескольких химических соединений между ними (например,  $\text{Fe}_3\text{Zn}_7$ ,  $\text{FeZn}_{10}$ ). Поэтому в жидкой стали силы химического взаимодействия между цинком и железом будут дополнительно удерживать цинк в расплаве стали и затруднять процесс испарения цинка. Цинк обладает более высоким химическим сродством к кислороду, чем железо, поэтому при окислении стали в период интенсивного плавления лома можно ожидать, что цинк будет окисляться более интенсивно и в виде оксида цинка  $\text{ZnO}$  переходить в шлак и оставаться в шлаке.

Для описания химических взаимодействий между металлом, шлаком и газовой фазой использован программный пакет термодинамического моделирования «ТЕРРА». При термодинамическом моделировании для учета химического взаимодействия между компонентами металлического расплава, компонентами шлакового расплава применена модель ассоциированных растворов. В соответствии с моделью считается, что в расплавленном состоянии между разнородными веществами формируются своеобразные химические соединения (ассоциаты, кластеры), благодаря которым соответствующий компонент «удерживается» в расплаве. Для цинка в жидкой стали такими ассоциатами являются соединения  $\text{Fe}_3\text{Zn}_7$ ,  $\text{FeZn}_{10}$ , для оксида цинка в жидком шлаке – сложные оксиды, например  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnSiO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Перед

началом расчетов были систематизированы и введены в базу данных комплекса «ТЕРРА» термодинамические данные по этим ассоциатам.

При расчетах в качестве исходных параметров задавали состав шихты (например, количество железа и содержание в нем цинка; количество и состав шлака; количество кислорода на окисление) и температуру, при которой необходимо оценить остаточное содержание цинка в расплавленной стали. Конечными результатами расчета были количество и состав металла и шлака, количество цинка в газовой фазе. Для выявления основных закономерностей расчеты выполнены для простых по составу систем, например, железо-цинк, а не для стали, дополнительно содержащей незначительные количества легирующих компонентов, таких как кремний, марганец, хром и др.

*Удаление цинка в газовую фазу (испарение цинка).* Цинк неограниченно растворяется в жидком железе и до 20–30 мас. % Zn в твердом железе при средних температурах. Поэтому анализ испарения цинка проводили в широком интервале температур, захватывающем области испарения как из твердого, так и из жидкого растворов с железом. Как следует из результатов расчетов (рис. 1) способность к испарению определяется, прежде всего, температурой.

Предельно достижимые остаточные концентрации цинка соответствуют нисходящей кривой на рис. 1. Например, при 1600 °С получить меньше, чем 1,8 мас. % Zn в стали не удастся. Понизить концентрацию цинка можно, если увеличить температуру стали, например, в области горения дуг или в области внедрения кислородной струи в расплав стали – при 2000 °С остаточная концентрация цинка составляет уже 0,5 мас. % Zn. Если в исходном сплаве концентрация цинка выше этих предельно достижимых значений (например, 10, 5, 1 мас. % Zn, см. рис.1), то удаление цинка в газовую фазу возможно. Если исходная концентрация цинка в металле мала (например, 0,1 мас. % Zn), то удаления нет и весь цинк остается в конечной стали.

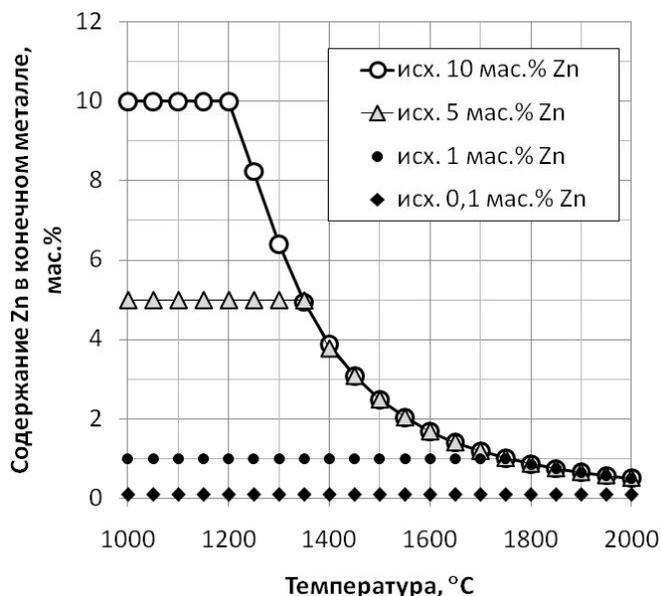


Рис. 1. Остаточное содержание цинка в стали в зависимости от температуры плавки и исходного содержания цинка в металле

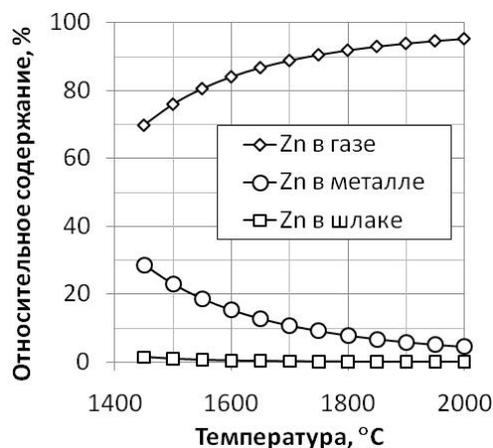


Рис. 2. Распределение цинка между металлом, газом и шлаком при переплаве цинксоодержащего железа под окислительным шлаком в зависимости от температуры плавки

**Удаление цинка в шлак.** Как показывает практика, при расплавлении металлолома и его интенсивном окислении кислородом воздуха или струей кислорода, вдуваемой в расплав, в первую очередь окисляется железо и формируется шлак, содержащий повышенное количество оксида железа FeO (до 20–30 мас. % FeO). Дальнейшее окисление примесей идет, в основном, через взаимодействие с окисляющим шлаком. Как показали предварительные расчеты, с точки зрения термодинамического анализа нет разницы, как задавать кислород в систему – в виде газообразного кислорода  $O_2$  или окисленного шлака, содержащего FeO. Выполнен расчет остаточного содержания цинка в стали при расплавлении 100 тонн лома, содержащего 10 мас. % Zn, под 10 тоннами окислительного шлака периода расплавления, содержащего 20 мас. % FeO, 40 мас. % CaO, 40 мас. %  $SiO_2$ .

Как следует из результатов, шлак практически не оказывает влияния на удаление цинка из стали,

результаты совпадают с данными рис. 1. Это связано с тем, что формирующиеся в шлаке ассоциаты оксида цинка не могут конкурировать с более мощным процессом испарения цинка. Это подтверждается данными рис. 2, из которых видно, что весь цинк удаляется из стали в газовую фазу (содержание оксида цинка в шлаке не превышает 2 мас. %).

#### Выводы

Выполнен термодинамический анализ возможности удаления цинка из расплава железа в шлак и в газовую фазу.

Основным фактором удаления цинка из расплавленной стали является температура плавки. Более 90 % цинка испаряется в газовую фазу. Предельно достижимые остаточные концентрации цинка в стали лежат в пределах 1,8–0,5 мас. % Zn при температурах жидкой стали от 1600 до 2000 °С.

**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.

**Чуманов Илья Валерьевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: chiv71@susu.ac.ru.

## **THERMODYNAMIC ANALYSIS OF REFINING THE IRON MELT FROM ZINC**

***A.V. Senin, I.V. Chumanov***

The calculation method of thermodynamic analysis was applied to estimate the ability of zinc removal from the liquid iron during the steel melting.

*Keywords: refinement of steel, zinc, thermodynamic modelling.*

**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.

**Chumanov Il'ya Valer'evich**, doctor of engineering science, professor, head of the General Metallurgy Department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 7(3513)665829. E-mail: chiv71@susu.ac.ru.

*Поступила в редакцию 13 марта 2013 г.*