

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 средством друг к другу, что подтверждается существованием нескольких химических соединений между ними (например, Fe_3Zn_7 , 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 средством 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 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 Fe_3Zn_7 , FeZn_{10} , для оксида цинка в жидком шлаке – сложные оксиды, например ZnFe_2O_4 , ZnSiO_3 , Zn_2SiO_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.

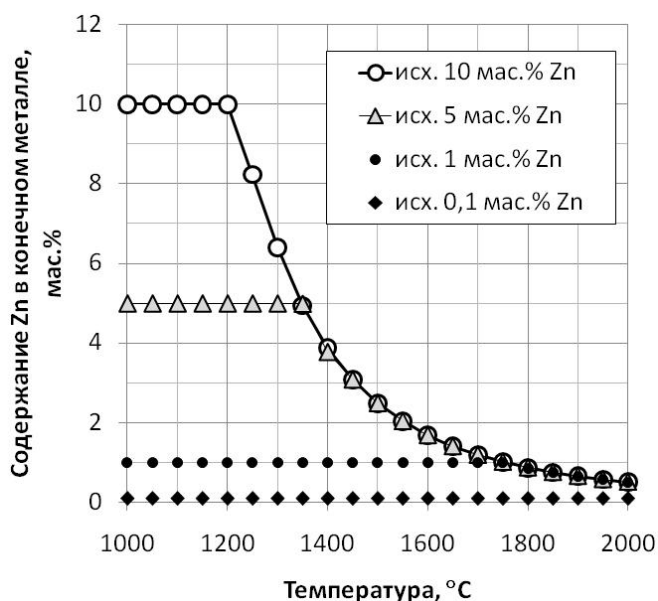


Рис. 1. Остаточное содержание цинка в стали в зависимости от температуры плавки и исходного содержания цинка в металле

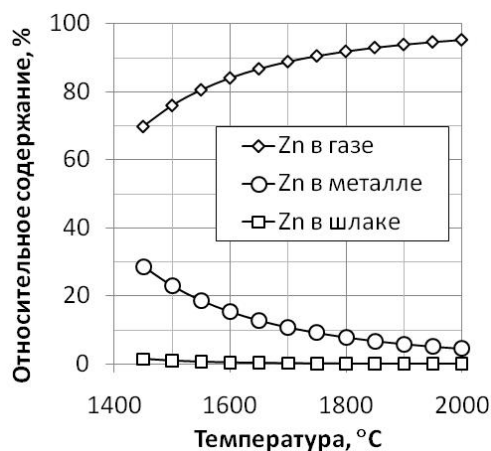


Рис. 2. Распределение цинка между металлом, газом и шлаком при переплаве цинксоодержащего железа под окислительным шлаком в зависимости от температуры плавки

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 O₂ 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. % SiO₂.

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.