

- ных объектов / С.Ю. Кондратьев // Системы безопасности. – №3. – 2006. – С.19-23.
3. Шимановський О.В. Концептуальні основи системи технічного регулювання надійності й безпечності будівельних конструкцій. / О.В. Шимановський, В.П. Корольов // Промислове будівництво та інженерні споруди. – №1. – 2008. – С. 4-9.
 4. Филатов Ю.В. Методика оценки уровня повреждаемости по данным мониторинга технического состояния конструкций / Ю.В. Филатов // Науковий вісник будівництва. – ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2008. – Вип. 46/2008. – С. 88-91.
 5. Булеев І.П. Нормативно-правове забезпечення технічного стану будівельних об'єктів за рівнем корозійної небезпеки. / І.П. Булеев, О.Ф. Коновалов, В.П. Корольов // Промислове будівництво та інженерні споруди. – №3. – 2011. – С. 25-29.

Bibliography:

1. SNiP 3.04.03-85. Corrosion protection of building structures and installations. / Gosstroy SSSR. М.: TSITP of Gosstroy SSSR. – 1989. – 32 p. (Rus.)
2. Kondratyev S.Yu. Specifics of man-maid facility integrated safety system. / S.Yu. Kondratyev // Safety systems. – №3. – 2006. – P. 19-13. (Rus.)
3. Shimanovsky O.V. Conceptual frameworks of technical regulation system for building structure reliability and safety. / O.V. Shimanovsky, V.P. Korolov // Industrial construction and engineering works. – №1. – 2008. – P. 4-9. (Ukr.)
4. Filatov Yu.V. Evaluation procedure for damageability level according to structure technical state monitoring / Yu.V. Filatov // Building Scientific Bulletin. – HDTUBA, HOTV ABY. - Kharkiv: HDTUBA, HOTV ABY, 2008. – Issue 46/2008. – P. 88-91. (Rus.)
5. Buleev I.P. Regulatory support of construction project technical states according to corrosion risk levels. / I.P. Buleev, O.F. Konovalov, V.P. Korolov // Industrial construction and engineering works, №3. – 2011. – P. 25-29. (Ukr.)

Рецензент: В.В. Суглобов
д-р техн. наук, проф., ДВНЗ «ПДТУ»

Стаття надійшла 22.03.2013

УДК 669.1:504.054

© Тарасюк Л.І.¹, Морнева В.В.²

**ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ ХЛОРИДОВ
МЕТАЛЛОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

Проведена оцінка можливої ступені диссоціації парів хлористого натрія, який використовується в якості дегазуючого матеріалу при обробці розплава вуглеродистих і низьколегированих марок сталей в металургічному ковші.

Ключевые слова: хлористый натрий, дегазирующий материал, термическая диссоциация, металлургический расплав.

Тарасюк Л.І., Морнева В.В. Оцінка ймовірності термічної дисоціації хлоридів металів при обробці металургійних розплавів. Проведена оцінка можливого ступеня дисоціації парів хлористого натрію, який використовується в якості дегазуючого матеріалу при обробці розплаву вуглецевих і низьколегированих марок сталей в металургійному ковші.

Ключові слова: хлористий натрій, дегазуючий матеріал, термічна дисоціація, металургійний розплав.

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

² асистент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

L.I. Tarasyuk, V.V. Morneva. Estimate of the probability of thermal dissociation of the metal chlorides when processing of melts steel. The estimation of the extent possible dissociation vapor sodium chloride is used as a degassing material, when processing of melt carbon and low-alloyed steel in a metallurgical ladle.

Key words: sodium chloride, degassing material, thermal dissociation, steel melt.

Постановка проблеми. Одним из этапов при производстве качественного металла является дегазация расплава – удаление различными способами вредных газов из жидкого сплава. Процесс дегазации металлов (сплавов) происходит при их «кипении», перемешивании раскислении, рафинировании и отстаивании в процессе плавки и разливки.

Известно, что в процессе производства в расплавленную сталь из атмосферы печи попадают кислород, водород и азот. Расплав стали насыщается газами, которые приводят к образованию всевозможных дефектов в готовой металлопродукции. Кроме того, газы с металлами могут образовывать химические соединения (оксиды, нитриды и др.), а поскольку такие соединения не растворяются в металлах (сплавах), то они выделяются в виде неметаллических включений, также способных значительно ухудшать качество металла. Поэтому, с целью повышения качества стали, улучшения механических и антикоррозионных свойств стали, повышения срока службы стальных изделий проводят дегазацию расплава.

В последнее время в металлургии для дегазации расплава, все чаще, стали использовать твердые реагенты, особенно в цехах, оснащенных сталеплавильными агрегатами небольшой единичной мощности.

Однако, при использовании для дегазации твердых материалов с температурой испарения ниже, чем температура обрабатываемого расплава, в частности хлоридов и фторидов, существенное значение приобретает вопрос возможности термической диссоциации паров реагента, так как это может привести к загрязнению атмосферы токсичными выделениями.

Анализ последних исследований и публикаций. Известно много случаев обработки железоуглеродистых расплавов твердыми реагентами с температурой испарения ниже, чем температура обрабатываемого расплава. Одним из таких случаев является использование проволоки для внепечной обработки металлургических расплавов, которая содержит стальную оболочку и порошок наполнитель, состоящий из хлористого натрия [1]. Преимуществом такого использования является то, что реакция хлористого натрия, относящегося к галогенидам щелочных металлов, с расплавом протекает с его испарением при температуре жидкой стали, поэтому введение в расплав стали порошковой проволоки с наполнителем из хлористого натрия обеспечивает эффект перемешивания расплава аналогично процессу перемешивания при продувке инертным газом. При этом использование порошковой проволоки с наполнителем из хлористого натрия экономически и технологически целесообразно, так как при этом нет необходимости в наличии системы подведения газоснабжения инертного газа, применения фурменных устройств и малые температурные потери при обработке. Использование проволоки с наполнителем из хлористого натрия обеспечивает также процесс частичной дегазации расплава, который происходит во время взаимодействия хлористого натрия с расплавом.

Еще есть случай использования проволоки для внепечной обработки стали, которая содержит стальную оболочку и порошок наполнитель, состоящий из силикокальция и хлористого натрия при таком соотношении компонентов, масс %: силикокальций 57-73 и хлористый натрий 27-43 [2]. Введение такой порошковой проволоки обеспечивает условие максимального усвоения кальция, при котором проволока вводится на определенную глубину, на которой после расплавления стальной оболочки проволоки и наполнителя капли, которые образуются, успевают прореагировать со сталью до достижения критической глубины. При этом этот процесс активизирует одновременно и процесс взаимодействия хлористого натрия с расплавом, вследствие чего, происходит умеренное перемешивание расплава, расширяя при этом область действия наполнителя в расплаве. Использование порошковой проволоки с наполнителем, который содержит в масс % силикокальция 57-73 и хлористого натрия 27-43, обеспечивает качество металла по поверхностным дефектам и неметаллическим включениям, а также улучшает структуру литой заготовки.

Как видно из литературного обзора использование хлористого натрия для внепечной обработки расплава имеет ряд преимуществ, однако большая часть сведений, имеющих в науч-

ной литературе, относится к дегазирующему воздействию хлористого натрия. Информация же о возможной степени термической диссоциации паров хлористого натрия и данные анализа отходящих газов из зоны испарения хлористого натрия отсутствуют. Учитывая, что обработка хлористым натрием расплава (или другими реагентами, аналогичными по своему воздействию на расплав) может приводить к токсическим выделениям, приводящим к загрязнению атмосферы и наносящим вред здоровью людей, необходимо провести оценку возможной степени диссоциации паров хлористого натрия.

Цель статьи. На основании теоретических расчетов провести оценку возможной степени диссоциации паров хлористого натрия, который используется в качестве дегазирующего материала при обработке расплава углеродистых и низколегированных марок стали в металлургическом ковше.

Изложение основного материала. Для оценки степени диссоциации паров хлористого натрия провели теоретический расчет для температуры 1900 К и давления 1 атм.

Уравнение реакции термической диссоциации паров хлористого натрия с образованием молекулярного хлора может быть представлено в виде:



Так как при нормальном давлении температура кипения натрия равна 892°C, уравнение константы равновесия этой реакции при температуре жидкой стали имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{(\text{NaCl})}^2}{P_{(\text{Na})}^2 * P_{(\text{Cl}_2)}} \quad (2)$$

При величине степени диссоциации α общее количество газов на 1 моль паров хлористого натрия составит:

$$(1-\alpha) + \alpha + 1 + 0,5\alpha \text{ молей/моль,}$$

где $(1-\alpha)$ – количество непродиссоциированных молей паров хлористого натрия;

α – количество молей паров натрия;

$0,5\cdot\alpha$ – количество молекулярного хлора.

При этом парциальное давление газов в системе составит:

$$P_{(\text{NaCl})} = (1-\alpha)P_{\text{общ}}/1 + 0,5\alpha, \quad (3)$$

$$P_{(\text{Na})} = \alpha * P_{\text{общ}}/1 + \alpha, \quad (4)$$

$$P_{(\text{Cl}_2)} = 0,5 * \alpha * P_{\text{общ}}/1 + 0,5\alpha, \quad (5)$$

где $P_{\text{общ}}$ – суммарное давление газовой фазы α .

Так как в момент выхода газовых пузырей из расплава в атмосферу давление в пузыре $P_{\text{общ}} \approx 1 \text{ атм.}$, то на основании уравнений (3) – (5) выражение (2) приводится к виду:

$$K_p = (2 + \alpha)(1 - \alpha)^2/\alpha^3 \quad (6)$$

Величину константы равновесия в зависимости от температуры можно определить из выражения:

$$K_p = \Delta G/19,155 * T, \quad (7)$$

где ΔG – изменение свободной энергии реакции диссоциации, Дж/моль.

Для рассматриваемой реакции диссоциации паров хлористого натрия температурная функция изменения свободной энергии имеет вид [3]:

$$\Delta G_T = - 505846 + 28,12 \ln T + 6,3 * 10^{-6} * T^2 - 71 * 10^{-3} * T^{-12} + 368,40 * T. \quad (8)$$

При температуре 1900 К изменение свободной энергии реакции диссоциации паров хлористого натрия составляет – 207955 кДж/моль.

Следовательно $\lg K_p = 5,72$. Заменяя в уравнении (6) константу равновесия реакции ее численным значением, получим уравнение для расчета величины степени диссоциации паров хлористого натрия при температуре 1900 К:

$$\lg(2 + \alpha) * (1 - \alpha)^2/\alpha^3 \quad (9)$$

Большая величина логарифма константы равновесия свидетельствуют о малой величине степени диссоциации α , что позволяет принять при расчете следующие допущения:

$$2 + \alpha \approx 2 \text{ и } 1 - \alpha \approx 1.$$

Тогда уравнение (6), с учетом упрощений, приводится к виду:

$$K_p \approx 2/\alpha^3, \quad (10)$$

а степень диссоциации паров хлористого натрия с достаточной для практических целей точностью вычисляется по формуле:

$$\alpha^3 \approx \sqrt[3]{2/K_p}$$

Таким образом, при температуре 1900 К и давлении 1 атм. степень диссоциации хлористого натрия равна:

$$\alpha_{(\text{NaCl})} = 0,0158.$$

Парциальное давление паров хлора в выделяющихся из металла газах при этом составит:

$$P_{\text{Cl}_2} = 0,0076 \text{ атм.}$$

Анализ отходящих газов из зоны испарения хлористого натрия показал, что в парах обнаружены только следы хлора.

Таким образом, теоретическим анализом установлено, а экспериментальными данными подтверждено, что при обработке расплава хлористым натрием опасности выделения хлора практически не возникает.

Выводы

1. Рассчитана приблизительная степень диссоциации паров хлористого натрия (с достаточной для практических целей точностью) при температуре 1900 К и давлении 1 атм.: $\alpha_{(\text{NaCl})}=0,0158$.
2. Проведен теоретический расчет парциального давления паров хлора в выделяющихся из металла газов при температуре 1900 К и давлении 1 атм.: $P_{\text{Cl}_2}=0,0076$ атм.
3. Теоретическим анализом установлено, а экспериментальными данными подтверждено, что при обработке расплава хлористым натрием опасности выделения хлора практически не возникает.

Список использованных источников:

1. Пат. 13156 Україна, МПК С 21 С 7/00. Дріт для позапічної обробки металургійних розплавів / А.Д. Чепурний, М.А. Шумаков, М.Г. Юшкова, Є.О. Казачков, Л.І. Тарасюк; ВАТ «Головний спеціалізований конструкторсько-технологічний інститут». – u200509250; заявка 03.10.2005; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.
2. Пат. 13157 Україна, МПК С21С 7/00. Дріт для позапічної обробки сталі / А.Д. Чепурний, М.А. Шумаков, М.Г. Юшкова, Є.О. Казачков, Л.І. Тарасюк; ВАТ «Головний спеціалізований конструкторсько-технологічний інститут». – u200509251; заявка 03.10.2005; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.
3. К. Дж. Смитлз. Металлы: справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 446 с.

Bibliography:

1. Patent 13156 Ukraine, IPC C 21 C 7/00. Wire for ladle treatment of metallurgical melts / A.D. Chepurny, M.A. Shumakov, M.G. Yushkova, E.O. Kazachkov, L.I. Tarasyuk; JSC "Head Specialized Design and Technological Institute". – u200509250; application 03.10.2005; publ. 15.03.2006; Bull. Number 3. (Ukr.)
2. Patent 13156 Ukraine, IPC C21C 7/00. Wire for ladle treatment of steel / A.D. Chepurny, M.A. Shumakov, M.G. Yushkova, E.O. Kazachkov, L.I. Tarasyuk; JSC "Head Specialized Design and Technological Institute". – u200509251; application 03.10.2005; publ. 15.03.2006; Bull. № 3. (Ukr.)
3. K. Dzh. Smitlz. Metals: handbook. – Moscow: Metallurgy, 1980. – 446 p. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 17.06.2013