

- 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 И.П. Нормативно-правовое забезпечення технічного стану будівельних об'єктів за рівнем корозійної небезпеки. / И.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. M.: 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.И.<sup>1</sup>, Морнева В.В.<sup>2</sup>

### 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.

<sup>1</sup> канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>2</sup> аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

*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  $\alpha$  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;

$\alpha$  – 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  $\alpha$ .

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  $\Delta G$  – 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  $\alpha$ , что позволяет принять при расчете следующие допущения:

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

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