

ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЖИДКОЙ СТАЛИ ПРИ ПРОДУВКЕ АРГОННО-ХЛОРНОЙ СМЕСЬЮ

Сюй Шичжен, В. Г. Скрыбин

В предыдущем сообщении [1] была показана возможность глубокой очистки жидкой стали от водорода продувкой хлором. Однако дегазация металла хлором в реальных условиях осложняется целым рядом сопутствующих процессов, которые могут существенно влиять на технологические показатели продувки, поэтому представляет интерес рассмотрение изменения взаимодействия хлора с водородом и другими элементами жидкой стали по ходу продувки с разными режимами. Для расчета был принят тот же [1] состав металла, % (по массе):

<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
1.0	0.6	0.3	0.02	0.02	0.02	0.0006	0.001	0.004

По данным [2–4] при 1873 К приняли следующие значения констант равновесия реакции:

$$\frac{1}{2}Cl_{2(g)} = Cl_{(g)}, \quad 0.4386;$$

$$Fe_{(ж)} + Cl_{2(g)} = FeCl_{2(g)}, \quad 3.4206 \cdot 10^4$$

$$Fe_{(ж)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} = FeCl_{3(g)}, \quad 2.6953 \cdot 10^4$$

$$[Al] + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = AlCl_{(g)}, \quad 1.2917 \cdot 10^2;$$

$$[Mn] + Cl_{2(g)} = MnCl_{2(g)}, \quad 2.5344 \cdot 10^6;$$

$$[Mn] + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} = MnCl_{3(g)}, \quad 7.8645 \cdot 10^3;$$

$$[Mn] + 2Cl_{2(g)} = MnCl_{4(g)}, \quad 2.8581 \cdot 10^3;$$

$$[Si] + 2Cl_{2(g)} = SiCl_{4(g)}, \quad 7.0518 \cdot 10^6;$$

$$C + 2Cl_{2(g)} = CCl_{4(g)}, \quad 2.4821 \cdot 10^{-6};$$

$$[C] + [O] = CO_{(g)}, \quad 4.99 \cdot 10^2;$$

$$[H] + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}, \quad 3.6771 \cdot 10^5;$$

$$[H] = \frac{1}{2}H_{2(g)}, \quad 1.6463 \cdot 10^5;$$

$$2[H] + [S] = H_2S_{(g)}, \quad 4.1853 \cdot 10^2;$$

$$2[H] + [O] = H_2O_{(g)}, \quad 6.2355 \cdot 10^5;$$

$$[P] + \frac{3}{2} Cl_{2(g)} = PCl_{3(g)}, \quad 2.7096 \cdot 10^{-1};$$

$$[P] + \frac{5}{2} Cl_{2(g)} = PCl_{5(g)}, \quad 2.0096 \cdot 10^{-8};$$

$$[S] = \frac{1}{2} S_{2(g)}, \quad 8.79 \cdot 10^{-6};$$

$$[S] + 2[O] = SO_{2(g)}, \quad 7.2 \cdot 10^{-4};$$

$$[N] = \frac{1}{2} S_{2(g)}, \quad 5.2141 \cdot 10^2;$$

$$[N] + 2[O] = NO_{2(g)}, \quad 2.2 \cdot 10^{-10};$$

$$[O] = \frac{1}{2} O_{2(g)}, \quad 1.49 \cdot 10^{-7}.$$

Образованием других возможных газов пренебрегли в связи с очень низким значением констант равновесия или получающихся их парциальных давлений. Приравнивая сумму парциальных давлений образовавшихся газов равной давлению в системе с помощью системы уравнений можно рассчитать состав газа в пузырьке зафиксированном в объеме жидкой стали [1].

Если пузырек хлора массой $dm_{Cl_2}^0$ объемом $dV_{Cl_2}^0$ (в расчете на нормальные условия) за время прохождения через слои металла успевает придти в равновесие, то он уносит с собой хлориды элементов общей массой $\sum dm_{i,j}$, массы равновесного хлора dm_{Cl_2} и dm_{Cl} . Кроме того, в этот пузырек из металла будут экстрагированы газы общей массой $\sum dm_r$ (H_2 , CO , H_2O , H_2S , N_2 и др.). При этом из металла будут удалены элементы массой $\sum dm_i$. В случае продувки в смеси с аргоном он расходоваться не будет, а измениться лишь его парциальное давление. Тогда можно записать баланс масс в виде

$$dm_{Cl_2}^0 + \sum dm_i = \sum dm_{i,j} + dm_{Cl_2} + dm_{Cl} + \sum dm_r. \quad (1.1)$$

Начальную массу хлора в дутье можно выразить через его расход или объем (в м³)

$$dm_{Cl_2}^0 = dV_{Cl_2}^0 \cdot 2A_{Cl} \cdot 10^3 / 22.4 \quad \text{г}, \quad (1.2)$$

где A_{Cl} – атомная масса хлора, а массу хлорида и экстрагированного газа через массу элемента, например

$$dm_{HCl} = dm_H \frac{M_{HCl}}{A_H}. \quad (1.3)$$

Одним из элементов стали в общем случае может расходоваться на образование нескольких хлоридов и экстрагированных газов в соответствии с их парциальными давлениями. Поэтому можно вывести соотношение между удаленной массой элемента, массами образованных им хлоридов и газов и их парциальными давлениями, например для углерода

$$dm_{\text{CCl}_4} + dm_{\text{CO}} = \frac{M_{\text{CCl}_4} p_{\text{CCl}_4} + M_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{A_C (p_{\text{CCl}_4} + p_{\text{CO}})} dm_C,$$

где M – молекулярные массы газов; A_C – атомная масса углерода; p – парциальные давления газов; dm_{CCl_4} , dm_{CO} – массы образовавшихся газов; dm_C – масса удаленного углерода.

Аналогичные выражения могут быть записаны для остальных компонентов металла и для остаточных (равновесных) масс хлора dm_{Cl} и dm_{Cl_2} . Преобразовав тождество (1) с помощью таких выражений и зависимости (2) и проинтегрировав его можно получить замкнутую систему из i уравнений. Решение этой системы дает количества удаленных элементов и соответственно возможность определения измененного состава стали.

Таким образом можно проследить за ходом «равновесной» продувки стали хлором и сделать некоторые практические выводы, например, по выбору области реальных технологических режимов. Условия, близкие к равновесным, реализуются, например, при донной продувке через пористые элементы.

Моделирование провели при давлении в системе 10^5 Па и двух режимах: продувка чистым хлором и в смеси с аргоном при объемной доле хлора 0.1. Из рис. 1 следует, что основными составляющими отходящего газа являются хлориды водорода, железа и марганца. По ходу продувки содержание HCl уменьшается, а FeCl_2 и MnCl_2 увеличивается. При продувке только хлором в основном удаляется железо, а смесью с аргоном – водород.

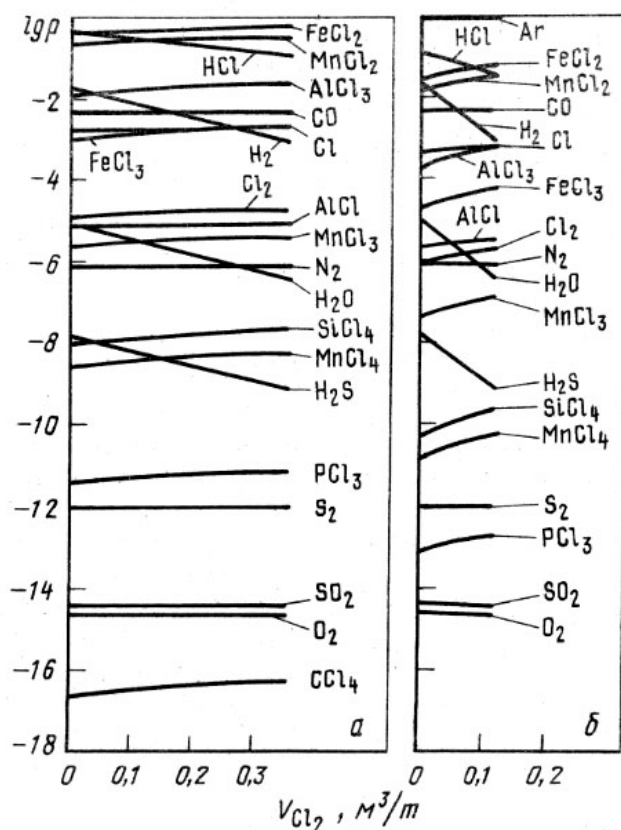


Рис. 1. Изменение равновесных парциальных давлений газов в зависимости от количества израсходованного хлора при давлении в системе $p_C = 10^5$ Па, $T = 1873$ К и объемной доле хлора в дутье, равной ~ 1 (поз. а) и 0.1 (поз. б)

На рис. 2 показано изменение концентрации наиболее сильно реагирующих компонентов стали. При снижении содержания водорода с 0.0006 до 0.0001 % в случае аргонно-хлорного дутья состав стали изменяется в меньшей степени и требуется 0.14 м³ хлора на 1 т стали вместо 0.4 м³/т, т. е. примерно в 3 раза меньше. Для удаления только водорода на 0.0005 % необходимо 0.056 м³/т хлора. В первом случае эффективность использования хлора составляет 14 %, а во втором – 40 %. Кроме того, как видно из рис. 2, б, «угар» железа, марганца, алюминия в три и более раз выше чем при аргонно-хлорной продувке, и общая потеря стали составляет 0.844 против 0.233 кг/т.

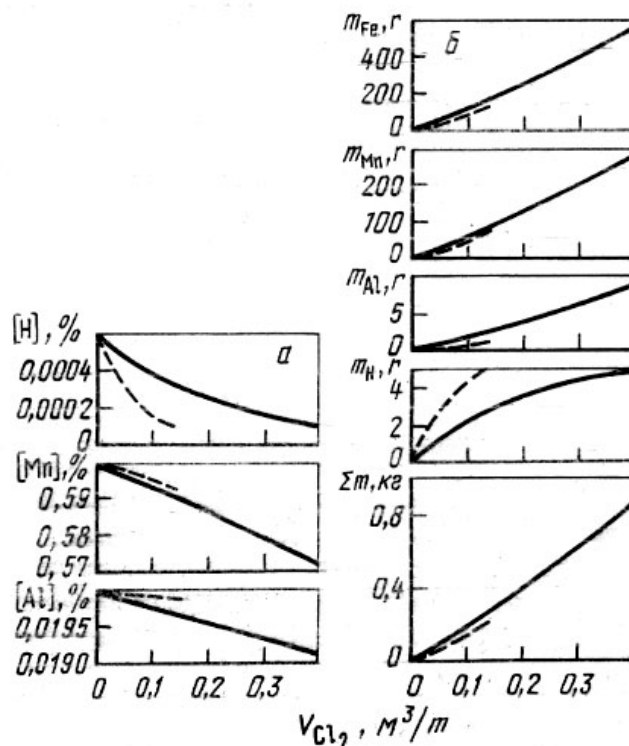


Рис. 2. Изменение содержания элементов в металле (а) и количества удаленных элементов из стали (б) в зависимости от количества израсходованного хлора при $p_c = 10^5$ Па, $T = 1873$ К и объемной доле хлора в дутье, равной 1 (—) и 0.1 (---)

Из рис. 3, а следует, что количество образовавшегося газа и количество основных его составляющих существенно, более чем в 3 раза, ниже при аргонно-хлорной продувке. Парциальные давления, соответственно, и концентрации хлоридов также ниже при аргоном разбавлении, что, естественно, и является более предпочтительным с точки зрения их улавливания.

Состав стали соответственно после хлорной и аргонно-хлорной «продувки» получен следующий:

C	Mn	Si	Al	P	S	H	N	O
1.0007	0.57	0.3	0.0191	0.02	0.02	0.0001	0.001	0.0038
0.9999	0.59	0.3	0.0199	0.02	0.02	0.000097	0.001	0.0036

Как видно, по сравнению с исходным составом стали, кроме водорода, существенных изменений не претерпел.

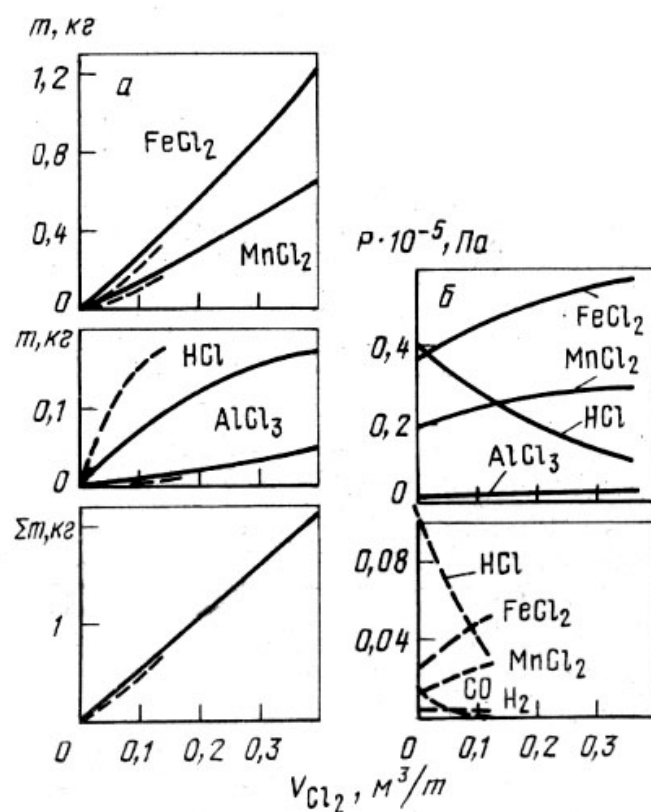


Рис. 3. Изменение общего количества образовавшегося газа, массы основных компонентов (а) и их парциальные давления (б) в зависимости от количества израсходованного хлора при $p_c = 10^5$ Па, $T = 1873$ К и объемной доле хлора в дутье, равной 1 (—) и 0.1 (---)

Все приведенные зависимости являются по существу кинетическими кривыми «равновесной» продувки в некотором условном масштабе времени, определяемом скоростью подачи хлора. В реальных условиях кинетика продувки будет в той или иной мере осложнена массопереносом примесей из объема металла в пузырек. Вероятно, что в первый момент времени продуктом реакции будет в основном хлорид железа, который при дальнейшем движении пузырька будет постепенно замещаться хлоридами водорода марганца и др. Полнота этих вторичных процессов будет зависеть от конкретных условий продувки.

Из представленных результатов видно что благоприятным условием для удаления водорода с помощью хлора является разбавление инертным газом. Режимы продувки с технологической точки зрения вполне реальные. Так, расчетное время продувки при удельном расходе дутья, например, $0.1 m^3/(т мин)$ будет 4 мин, а при аргонно-хлорном дутье – 14 мин. Представленный режим аргонно-хлорной продувки не следует рассматривать как оптимальный. При меньшей доле хлора в дутье эффективность его использования будет выше, но будет увеличиваться время продувки или удельный расход газа. Оптимальные же режимы могут быть определены и выбраны с помощью подобных расчетов для каждой марки стали.

Рассмотренные процессы, естественно, не исчерпывают всех возможных взаимодействий хлора при его введении в жидкую сталь. По-видимому, здесь важную роль, кроме состава металла и его температуры, могут играть шлакообразные продукты реакции – оксихлоридные шлаки

определенного состава могут иметь низкую активность хлоридов при значительной их концентрации. В этих условиях возможно избирательное удаление и других элементов.

Высокая химическая активность хлора и селективность его реакции с другими элементами открывают дополнительные технологические возможности рафинирования стали от примесей.

Вопросы образования вредных выбросов при продувке хлорсодержащими реагентами требуют особого рассмотрения. Заметим лишь, что все хлориды хорошо растворяются в воде, легко нейтрализуются даже слабыми основаниями, поэтому обычные средства мокрой газоочистки могут оказаться вполне достаточными для их фиксирования.

Выводы. С помощью термодинамического расчета показана реальность режимов продувки стали хлором для ее практического осуществления с целью удаления водорода из стали. Определено, что при разбавлении хлорного дутья аргоном в 10 раз техническая эффективность продувки возрастает примерно в 3 раза. При снижении содержания водорода с 0.0006 до 0.0001 % состав углеродистой стали практически не изменяется.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сюй Шичжен, Пономаренко А. Г. // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 1990. № 3. С. 21–23.
2. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.: Справ. изд.; Отв. ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – 1982. – Т.1–4. – 3664 с.
3. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. *Теоретические основы электросталеплавильных процессов*. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
4. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. и др. *Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник*; Под. ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

Донецкий политехнический институт. Поступила 15 ноября 1990 г.