

*Н.В. Вдовыдченко, Л.Е. Дурова, А.Л. Петелин,  
Ю.С. Юсфин, А.Я. Травянов*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

## КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ ШАХТЫ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Основной задачей, решаемой при утилизации вторичных материалов, является определение спектра химических соединений, образующихся в результате реакций утилизации, а также количества появляющихся веществ. На вопрос, какие образуются вещества, однозначный ответ дает термодинамика. Существуют различные способы термодинамических расчетов, пакеты вычислительных программ, которые позволяют определить все возможные соединения, которые должны образоваться в заданных условиях. Кроме того, термодинамика позволяет найти, какие количества каждого из этих веществ должны существовать в условиях полного равновесия, т.е. когда все вещества имеют возможность контакта друг с другом в течение неограниченного времени. Если же время процесса (процесса утилизации) ограничено, как это всегда бывает при использовании реальных технологий, количество продуктов происходящих реакций зависит не только от термодинамических условий, но и от скоростей происходящих процессов. Ограниченное время пребывания исходных веществ в зоне прохождения реакций может не позволить установиться равновесному состоянию.

Рассмотрим задачу, которая возникает при исследовании возможностей утилизации хлорсодержащего пестицида дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) в доменных печах. Термодинамическое моделирование процессов утилизации ДДТ выполнено в работе [1]. Оно показало, что при вдувании 1 моля ДДТ на 1 т чугуна через фурмы доменной печи в результате различных химических процессов образуются газообразные соединения хлора – HCl и хлориды щелочных металлов (K и Na) в количестве 2,78 моль/т (HCl) и 2,22 моль/т (хлориды щелочных металлов –  $[Me_{щ}]$ ). Термодинамические расчеты свидетельствуют, что при прохождении этих газов через шахту доменной печи при достижении горизонтов с температурой ниже 1100 °С хлорид водорода становится неустойчивым, и весь хлор должен содержаться в хлоридах калия и натрия. Это термодинамически оправдано, так как общее содержание соединений щелочных металлов в доменной печи составляет 81 моль/т, что избыточно по отношению к количеству

поступающего при утилизации хлора (5 моль/т). Полученный вывод принципиально важен, так как он показывает, какие соединения хлора могут поступать в зону очистки при утилизации ДДТ, что позволяет производить оценку экологической опасности этого процесса. Однако прохождение газов через шахту происходит быстро, и данных о равновесном термодинамическом анализе недостаточно для определения конечного количественного состава хлорсодержащей газовой фазы. Часть молекул HCl может не успеть прореагировать со щелочесодержащими молекулами.

В данном случае, кроме термодинамики, следует учитывать кинетику процессов превращений  $HCl \rightarrow Me_{щ}Cl$ . Скорость процессов взаимодействия молекул (кинетика), которая определяет концентрации образующихся веществ в условиях ограниченного времени, зависит от нескольких факторов: во-первых, от кинетики химического взаимодействия компонентов, во-вторых, от вероятности столкновения реагирующих молекул друг с другом. Кинетика химического взаимодействия зависит от того, насколько велика вероятность реакции реагирующих молекул при однократном столкновении или, что тоже самое, какая часть взаимодействующих молекул испытывает превращение в единицу времени. Это чисто химический фактор, его значение определяют опытным путем. Характеристикой при этом является константа скорости данной реакции.

Для получения оценочного решения предложенной задачи будем считать, что химическая кинетика не лимитирует скорость процесса т.е. предположим, что при однократном столкновении молекул химическая реакция между ними обязательно происходит. Тогда скорость процесса будет определяться только частотой столкновения молекул (при условии, что процесс, как в рассматриваемом случае, термодинамически разрешен).

Когда количества веществ, испытывающих превращения, малы по сравнению с общей массой системы, а объем пространства реакционной зоны велик (как, например, в доменной печи), то реагирующие молекулы находятся в непосредственном контакте не постоянно и не все время их нахождения в реакционной зоне

происходят столкновения этих молекул. Следовательно в состоянии реагирования находится только часть (некоторая доля) всех молекул реагирующих веществ. Как велика эта доля, можно определить путем расчета вероятности столкновения реагирующих молекул. Получить количественное решение можно для реакций в идеальном газе при заданных температуре  $T$  и давлении  $p$ , т.е. в условиях, соответствующих рассматриваемой задаче.

Для проведения расчета вероятности (частоты) столкновений молекул хлористого водорода и молекул, содержащих щелочные металлы, примем ориентировочные значения термодинамических параметров в реакционной зоне:  $T = 1100$  °С,  $p = 4$  атм.

Число столкновений HCl и молекул, содержащих щелочные металлы, за все время пребывания их в реакционной зоне  $n$ , равно произведению вероятности встречи этих молекул в объеме газа, проходящего через шахту доменной печи  $P$  и числа столкновений одной молекулы со всеми остальными молекулами в реакционной зоне за время ее пребывания в доменной печи  $v$ :

$$n = Pv. \quad (1)$$

Число столкновений  $v$  можно определить по формуле

$$v = \frac{\tau}{t_{1\text{ст}}}, \quad (2)$$

где  $\tau$  – время пребывания газа в доменной печи,  $t_{1\text{ст}}$  – время одного столкновения молекулы (время между двумя последовательными столкновениями одной молекулы газа).

Величина  $\tau$  определяется по формуле Райса [2]

$$\tau = 0,36 \frac{86400V_0}{V_r K}, \quad (3)$$

где  $V_0$  – объем печи от уровня засыпи до горизонта фурм, для печи объемом  $2700 \text{ м}^3$  равен около  $3315 \text{ м}^3$ ;  $V_r$  – выход газа на 1 т чугуна, составляет  $1800 \text{ м}^3/\text{т}$ ;  $K$  – количество чугуна, выплавленного за 1 сут, около  $7043 \text{ т}$ . Подставляя значения обозначенных величин в уравнение (3), получим  $\tau = 8,13 \text{ с}$ .

Для расчета  $t_{1\text{ст}}$  следует использовать соотношение

$$t_{1\text{ст}} = \frac{\lambda}{\bar{v}}, \quad (4)$$

где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекулы;  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул в заданных условиях. Длина свободного пробега определяется выражением [3]

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр молекулы, примем, что он равен для заданных условий  $0,22 \text{ нм}$  [3];  $N$  – число

молекул газа в единице объема при заданных термодинамических условиях, которое определяется уравнением состояния идеального газа

$$N = \frac{pN_A}{RT} = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{8,31 \cdot 1373} = 2,11 \cdot 10^{25}, \quad (6)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Подставляя значения  $N$  и  $\sigma$  в формулу (5), получим  $\lambda = 2,21 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ .

Средняя скорость газовых молекул при температуре  $1100$  °С [3] равна

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 1373}{3,14 \cdot 36,5 \cdot 10^{-3}}} = 892 \text{ м/с}, \quad (7)$$

где  $M$  – молекулярная масса молекулы HCl.

В итоге из уравнения (4) получим для времени первого столкновения значение  $t_{1\text{ст}} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ . Далее число столкновений [уравнение (2)] оказывается равным  $v = 3,3 \cdot 10^{10}$ .

Вероятность столкновения  $P$  определяется произведением концентраций (в мольных долях) в доменном газе  $X_{\text{HCl}}$  – молекул HCl и  $X_{[Me_n]}$  – молекул соединений, включающих в свой состав щелочные металлы

$$P = X_{\text{HCl}} X_{[Me_n]}. \quad (8)$$

В рассматриваемой задаче, исходя из данных термодинамического расчета  $X_{\text{HCl}} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $X_{[Me_n]} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ , поэтому  $P = 5,7 \cdot 10^{-8}$ .

Итоговое значение числа столкновений хлорсодержащих молекул при рассчитанных значениях  $P$  и  $v$  составляет  $n = 1880$  [уравнение (1)]. Таким образом, за время пребывания в шахте каждая молекула HCl может столкнуться с молекулами, содержащими калий и натрий, почти две тысячи раз. Следовательно все количество HCl, образовавшееся при разложении ДДТ в фурменной зоне доменной печи, при проходе через шахту к зоне очистки на 100 % переходит в хлориды щелочных металлов, как это показал термодинамический расчет, даже если акт химического взаимодействия происходит только после почти 2000 столкновений молекул, участвующих в реакции.

Предложенная последовательность расчетов может быть использована и в других случаях для оценки поведения микропримесных элементов в газовой фазе, которые поступают в металлургический агрегат при утилизации отходов, при условиях:

– процесс образования газообразных (летучих) веществ, исследование поведения которых требуется провести, термодинамически устойчив [изменение энергии Гиббса в этом процессе имеет большое отрицательное значение (несколько сотен кДж/моль)];

– химическая кинетика не лимитирует скорость процесса;

– известны термодинамические параметры системы (температура, давление, концентрации исходных веществ).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вдовыдченко Н.В., Дурова Л.Е., Петелин А.Л. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 3 – 7.

2. Вегман Е.Ф. Краткий справочник доменщика – М.: Металлургия, 1981, – 240 с.

3. Савельев И.В. Курс физики. В 3-х томах. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1989. – 352 с.

© 2012 г. *Н.В. Вдовыдченко, Л.Е. Дурова, А.Л. Петелин, Ю.С. Юсфин, А.Я. Травянов*

Поступила 19 марта 2012 г.