

УДК 669.1:546.3:577.4

В. Н. Фролов, В. И. Курпас, А. В. Фролов

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Термодинамическими расчетами установлена возможность образования в доменной печи при восстановительных процессах экологически опасных соединений азота.

Термодинамічними розрахунками встановлено можливість утворення в доменній печі при відновних процесах екологічно небезпечних з'єднань азоту.

By thermodynamics calculations installed the enable of formation the ecology dangerous oxides of nitrogen at reducing processes in blast furnace.

Ключевые слова: дымовые газы, аммиак, дициан, энтальпия, энтропия, парниковый эффект.

Одним из главных источников загрязнения атмосферы планеты является металлургия. Учитывая то, что при производстве металлов в атмосферу ежегодно выбрасывается около миллиарда тонн дымовых газов, совершенствование технологий выплавки черных металлов с целью снижения нагрузки на экологию окружающей среды становится важной и актуальной проблемой.

К особо опасным веществам в дымовых газах относятся соединения азота с водородом и углеродом. Из соединений азота с водородом наиболее распространенными являются аммиак, гидразин и азотистоводородная кислота; из соединений азота с углеродом – циан и дициан, которые относятся к классу отравляющих химических веществ. Все предпосылки для их образования имеются в рабочем пространстве доменных печей, где в качестве восстановителей используются водород, углерод и его оксид. Рассмотрим возможность образования таких экологически опасных соединений, как аммиак (H_3N) и дициан (C_2N_2).

Процессы взаимодействия азота с водородом и углеродом, ведущие к образованию аммиака и дициана, протекают по следующим реакциям:



Используя табличные данные работы [1], можно рассчитать равновесие этих реакций при разной температуре и общем давлении.

Изменение термодинамических функций энтальпии и энтропии этих реакций при стандартных условиях будет равно

$$(\Delta H_{298}^0)_1 = 91,88 \text{ кДж/моль}, \quad (\Delta S_{298}^0)_1 = 83,89 \text{ кДж / (моль} \cdot \text{К)}; \quad (3)$$

$$(\Delta H_{298}^0)_2 = 300,23 \text{ кДж / моль}, \quad (\Delta S_{298}^0)_2 = 115,71 \text{ кДж / (моль} \cdot \text{К)}. \quad (4)$$

Изменение термодинамических функций теплоёмкости этих реакций будет равно

$$(\Delta C_p)_1 = -6,11 - 36,91 \cdot 10^{-3} T + 4,846 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (5)$$

$$(\Delta C_p)_2 = -6,14 + 7,71 \cdot 10^{-3} T - 8,17 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (6)$$

Зависимости изменения термодинамических функций энтальпии и энтропии реакций от температуры будут следующими:

$$(\Delta H_T^0)_1 = 91880 - 6,11 \cdot (T - 298) + 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2) + 4,846 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-1}); \quad (7)$$

$$(\Delta H_T^0)_2 = 300230 - 6,14 \cdot (T - 298) + 3,855 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2) + 8,17 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-1}); \quad (8)$$

$$(\Delta S_T^0)_1 = 83,89 - 6,11 \cdot \ln(T/298) - 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 4,846 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2}); \quad (9)$$

$$(\Delta S_T^0)_2 = 115,71 - 6,14 \cdot \ln(T/298) - 3,855 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 8,17 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2}). \quad (10)$$

Используя зависимости (7)-(10), определим значения изобарно-изотермических потенциалов (энергий Гиббса) и логарифма констант равновесия реакций из следующих уравнений:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0; \quad (11)$$

$$\ln k_p = \Delta Z_T^0 / (R \cdot T) = -\Delta Z_T^0 / (8,314 T). \quad (12)$$

Общее число молей газа при равновесии реакции (1) равно $1+2x$, тогда парциальное давление каждого газа в смеси и константа равновесия будут равны

$$P_{\text{NH}_3} = P_0 \cdot (1 - 2x) / (1 + 2x); \quad (13)$$

$$P_{\text{H}_2} = P_0 \cdot 3x / (1 + 3x); \quad (14)$$

$$P_{\text{N}_2} = P_0 \cdot x / (1 + 2x); \quad (15)$$

$$k_p = 27 \cdot (P_0)^2 \cdot x^4 / (1 - 4x^2)^2, \quad (16)$$

где x - количество молей, прореагировавших по реакции (1).

Решая уравнения (11), (12) и (16), определим число молей каждого компонента в смеси и процентный ее состав для определенных значений температур и давлений в ней. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице.

Общее число молей газа при равновесии реакции (2) равно 1, тогда парциальное давление каждого газа в смеси и константа равновесия будут равны:

$$P_{\text{C}_2\text{N}_2} = P_0 \cdot (1 - y); \quad (17)$$

$$P_{\text{N}_2} = P_0 \cdot y; \quad (18)$$

$$k_p = y / (1 - y)., \quad (19)$$

где y - количество молей, прореагировавших по реакции (2).

Равновесный состав газовой смеси в зависимости от температуры и давления в ней

Температура смеси, К	Содержание в газовой смеси H_2, N_2, NH_3 , % при общем давлении P_0 , атм									
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0	20,0
800	70,35	63,60	58,76	55,05	50,80	45,64	41,94	33,45	23,57	7,17
	23,45	21,20	19,59	18,36	16,94	15,21	13,98	11,15	7,81	2,39
	6,20	15,20	21,65	26,59	32,26	39,15	44,08	55,40	68,62	90,44
900	72,96	69,92	67,17	64,80	61,77	57,69	54,45	42,99	34,28	26,46
	24,32	23,31	22,39	21,60	20,59	19,23	18,15	14,33	11,43	8,82
	2,72	6,77	10,44	13,60	17,64	23,08	27,40	32,68	54,29	64,72
1000	74,16	72,61	71,17	70,02	68,01	64,44	63,01	53,44	45,60	35,97
	24,72	24,20	23,73	23,34	22,67	21,48	21,00	17,82	15,20	11,99
	1,12	3,19	5,10	6,64	9,32	14,08	15,99	28,74	39,20	52,04
1400	74,88	74,76	74,57	74,42	74,19	73,80	73,43	71,29	68,21	63,30
	24,96	24,92	24,85	24,81	24,73	24,60	24,48	23,76	22,74	21,10
	0,16	0,32	0,58	0,77	1,08	1,60	2,09	4,95	9,05	15,60
1800	74,97	74,94	74,91	74,88	74,82	74,73	74,63	74,10	73,24	71,63
	24,99	24,98	24,97	24,96	24,94	24,91	24,88	24,70	24,41	23,88
	0,04	0,08	0,12	0,16	0,24	0,36	0,49	1,20	2,35	4,49

Решая уравнения (11), (12) и (19), определим число молей каждого компонента в газовой смеси и процентный ее состав для определенных значений температур и давлений в ней. Расчеты показывают, что по реакции (2) при температурах 1700, 1800 и 1900 К в смеси с азотом находится соответственно 0,10, 0,32 и 0,89 % дициана.

Следует заметить, что при восстановительных процессах увеличение содержания углерода в шихтовых материалах приводит к увеличению количества химических соединений углерода с азотом (цианидов), что отрицательно сказывается на экологии окружающей среды. Цианиды существенно влияют на степень черноты дымовых газов, способствуя возникновению в атмосфере планеты парникового эффекта. Кроме того, в шихтовых материалах присутствуют аналоги азота, например мышьяк, соединения которых, попадая в дымовые газы, не способствуют улучшению экологической ситуации в окрестности доменных печей.

Замена в доменном процессе части природного газа пылеугольной смесью (с целью решения проблемы энергетической целесообразности) приводит к более серьезной экологической проблеме. Решение экологической безопасности при производстве черных металлов связано с созданием технологических процессов, исключающих появление в атмосфере продуктов восстановления окислов железа углеродом в присутствии азота.



Список литературы

1. Доменное производство. Подготовка руд и доменный процесс: Справочник / Под ред. Е. Ф. Вегмана. - М.: Металлургия, 1989. – Т. 1. - 496 с.

Поступила 17. 09.2008