

**П.С. Харлашин, Т.М. Чаудрі,  
М.Я. Меджибожський**

**Присвячено 80-річчю кафедри металургії сталі  
Призовського державного технічного університету**

**ОСНОВИ  
ТЕРМОДИНАМІКИ І  
КІНЕТИКИ СУЧАСНИХ  
СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ  
ПРОЦЕСІВ**

**Підручник для студентів ВУЗів, які навчаються за напрямком  
«Металургія чорних металів»**

**2009**

УДК 669.18 (073)

**Основи термодинаміки і кінетики сучасних сталеплавильних процесів** / Підручник для ВУЗів/ П.С. Харлашин, Т.М. Чаудрі, М.Я. Меджибожський – Маріуполь, 2009 – 340 с.

У підручнику висвітлено теоретичні основи металургії сталі. Наведено останні дані з термодинаміки і кінетики найважливіших процесів, що відбуваються у сталеплавильних ваннах. Викладено різні теорії будови рідких шлаків сталеплавильного виробництва і розлавів на основі заліза. Описано явища на поверхнях поділу фаз. З урахуванням теорії тепло- і масообмінних процесів багато рівнянь доповнено інженерними розрахунками.

Для студентів вузів, які навчаються за спеціальністю «Металургія».

Після кожного розділу доповнено прикладами та задачами з термодинамічних та кінетичних процесів, що протікають у сучасних окислювальних металургійних системах.

**ISBN 966-604-050-6**

**Рецензенти:** академік Національної академії наук України, директор Фізико-технологічного інституту металів і сплавів НАНУ, докт.техн. наук, професор Найдек В.А.;  
член-кореспондент НАНУ, докт. техн. наук, професор, зав.кафедрою фізико-хімічних основ технології металів Національного технічного університету України «КП» Чернега Д.Ф.;  
зав.кафедрою металургії сталі Дніпропетровської національної металургійної академії України, докт.техн. наук, професор Бойченко Б.М.

**Затверджено Міністерством освіти України як підручник для студентів вузів, які навчаються за спеціальністю «Металургія»**

**Друкується за рішенням Методичної Ради Приазовського державного технічного університету № 9 від 26.05.09 та рішенням Вченої Ради металургійного факультету № 11 від 21.04.09**

## ПЕРЕДМОВА

Вдосконалення сталеплавильних процесів, що застосовуються, і створення нових зумовлюють підвищені вимоги до рівня теоретичних знань майбутніх спеціалістів незалежно від того, де вони працюватимуть: у науково-дослідних організаціях, у проектних інститутах чи безпосередньо на виробництві.

Успішному розвитку теорії сталеплавильних процесів сприяли праці довосного періоду (вітчизняних учених А.А. Байкова, В.Є. Грум-Гржимайло, М.М. Доброхотова, М.М., Карнаухова та зарубіжних дослідників С. Герті, Ф. Карбера, Г. Шенка, В. Ельзена), досягнення фізичної хімії виробництва сталі і суміжних наук у післявоєнний період (праці В.І. Баптизманського, В.А. Григоряна, О.А. Єсіна, В.С. Кочо, О.М. Морозова, А.М. Самаріна, В.І. Явойського, І.Ф. Річардсона, Е. Таркдогана, Дж. Чіпмена, Дж. Елліота).

У підручнику питання термодинаміки процесів, у тому числі величини зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G^\circ$  і константи рівноваги хімічних реакцій  $K$ , розглядаються у взаємозв'язку з механізмом і кінетикою гетерогенних сталеплавильних процесів. Це дає змогу чітко простежити вплив термодинамічних факторів не лише на напрямленість і можливі межі перебігу різних хімічних процесів, але й на швидкість окремих ланок, що обмежують хід процесів у цілому.

Якщо, наприклад, процес лімітується дифузією речовини у пограничному шарі поблизу поверхні поділу фаз, то дифузійні перепади концентрацій речовин визначаються як різниці концентрацій речовин в об'ємах фаз і на поверхні їх поділу  $C_{об} - C_{пог}$ . Величини  $C_{пог}$  часто дуже близькі до рівноважних і зумовлені термодинамічними величинами  $\Delta G^\circ$  і  $K$ .

Отже, термодинаміку усіх реакцій у сталеплавильних ваннах необхідно вивчати поряд з механізмом і кінетикою процесів.

Автори намагались висвітлити у книзі в межах спецкурсу «Теоретичні основи металургії сталі» головні питання термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів з урахуванням результатів сучасних досліджень. Спірні, суперечливі положення, погляди і дані аналізуються на основі найбільш вірогідних результатів нових теоретичних і експериментальних досліджень. Ряд висновків ґрунтується на останніх досягненнях сталеплавильного виробництва, а також на дослідженнях авторів.

У підручнику наведено розв'язки задач з кінетики процесів і масообміну, викладено напрями досліджень недостатньо вивчених питань.

З метою полегшення засвоєння матеріалу в кінці деяких параграфів наведено приклади розрахунків і узагальнюючі висновки, а в кінці розділу вміщено контрольні запитання для самостійної підготовки.

## ЗМІСТ

|  | Стр.      |
|--|-----------|
| Передмова.....   | 3         |
| <b>ЧАСТИНА I ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ<br/>СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>Розділ 1 ЕЛЕМЕНТИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1 Характеристика термодинамічних систем.....   | 4         |
| 1.2 Термодинамічні функції.....  | 6         |
| 1.3 Основні закони термодинаміки.....  | 8         |
| <b>Розділ 2 ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКОНІВ ФІЗИКО-<br/>ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ДО<br/>СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ СИСТЕМ.....</b>                             | <b>11</b> |
| 2.1 Загальна характеристика сталеплавильних процесів   | 11        |
| 2.2 Закони фізико-хімічної рівноваги для<br>ідеальних і реальних систем.....   | 14        |
| 2.3 Залежність константи рівноваги від<br>температури і зміни вільної енергії Гіббса.....  | 20        |
| 2.4 Методи визначення енергії Гіббса і констант<br>рівноваги реакцій.....  | 21        |
| 2.5 Визначення активності речовин.....   | 28        |
| 2.6 Зміна вільної енергії Гіббса – міра міцності<br>хімічних сполук (хімічної спорідненості<br>компонентів реагуючих речовин)..... | 30        |
| 2.7 Деякі особливості застосування рівнянь<br>фізико-хімічної рівноваги до сталеплавильних<br>систем.....                          | 32        |
| Контрольні запитання.....  | 35        |
| <b>Розділ 3 ХАРАКТЕРИСТИКА РІДКОГО МЕТАЛУ.<br/>РОЗЧИНИ РІЗНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У РІДКОМУ<br/>ЗАЛІЗІ.....</b>                              | <b>36</b> |
| 3.1 Властивості та особливості будови твердого і<br>рідкого металу.....  | 36        |
| 3.2 Методи дослідження структури рідких сплавів  | 40        |
| 3.3 Розчин вуглецю в рідкому залізі  | 42        |
| 3.4 Розчини кремнію, марганцю, нікелю, хрому,  | 44        |

|                 |  |           |
|-----------------|--|-----------|
|                 | кобальту і молібдену в рідкому залізі .....  |           |
| <b>3.5</b>      | Розчини сірки і фосфору у рідкому залізі та його сплавах .....                                       | <b>47</b> |
| <b>3.6</b>      | Розчин кисню в рідкому залізі .....  | <b>50</b> |
| <b>3.7</b>      | Розчини водню та азоту в твердому залізі .....   | <b>52</b> |
|                 | Контрольні запитання .....   | <b>55</b> |
| <b>Розділ 4</b> | <b>БУДОВА РІДКИХ ШЛАКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ. МЕТОДИ РОЗРАХУНКІВ РІВНОВАГИ МІЖ ШЛАКОМ ТА МЕТАЛОМ</b>    | <b>56</b> |
| <b>4.1</b>      | Молекулярна теорія будови шлаків .....   | <b>56</b> |
| <b>4.2</b>      | Іонна теорія будови шлаків .....   | <b>60</b> |
| <b>4.3</b>      | Методи розрахунків активності оксиду заліза(II) в шлаці .....  | <b>66</b> |
| <b>4.4</b>      | Хімічні властивості шлаків .....   | <b>69</b> |
| <b>4.5</b>      | Фізичні властивості шлаків .....   | <b>72</b> |
|                 | Контрольні запитання .....   | <b>75</b> |
| <b>Розділ 5</b> | <b>ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА У СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ ПРОЦЕСАХ</b>   | <b>76</b> |
| <b>5.1</b>      | Роль вільної поверхневої енергії в термодинамічних процесах .....                                    | <b>76</b> |
| <b>5.2</b>      | Поверхневий натяг металургійних розплавів ...  | <b>78</b> |
| <b>5.3</b>      | Міжфазовий натяг .....   | <b>80</b> |
| <b>5.4</b>      | Адгезія і когезія .....  | <b>81</b> |
| <b>5.5</b>      | Вплив поверхневої енергії на термодинамічні параметри хімічних реакцій у сталеплавильній ванні ..... | <b>83</b> |
| <b>5.6</b>      | Адсорбційні процеси .....  | <b>87</b> |
|                 | Контрольні запитання .....   | <b>91</b> |
| <b>Розділ 6</b> | <b>ЗАГАЛЬНА ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ ТА ДИФУЗІЙНОЇ КІНЕТИКИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ</b>                      | <b>92</b> |
| <b>6.1</b>      | Стадії сталеплавильних процесів  | <b>92</b> |
| <b>6.2</b>      | Швидкість хімічних реакцій та дифузійних стадій гетерогенних процесів .....                          | <b>93</b> |
| <b>6.3</b>      | Способи визначення лімітуючих стадій та ланокгетерогенного процесу .....                             | <b>96</b> |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 6.4   | Методи визначення товщини пограничного шару. коефіцієнта масопереносу та дифузійних потоків           | 97         |
| 6.5   | Теоретичні рівняння для розрахунків дифузійних потоків.....   | 99         |
| 6.6   | Експериментальне визначення коефіцієнтів масопереносу у реальних реакторах та на гарячих моделях..... | 101        |
| 6.7   | Холодне моделювання .....   | 105        |
| 6.8   | Розчинення твердих часточок у рідкій фазі .....   | 108        |
| 6.9   | Дифузія в об'ємі твердих часточок і крапель ....  | 114        |
|   | Контрольні запитання .....  | 117        |
| <b>ЧАСТИНА II ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ У СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ ВАННАХ.....</b> |   |            |
|   |   | <b>118</b> |
| <b>Розділ 7</b>   | <b>ПРОЦЕС ЗНЕВУГЛЕЦЮВАННЯ СТАЛІ .....</b>   | <b>118</b> |
| 7.1   | Термодинаміка реакції окислення вуглецю .....   | 118        |
| 7.2   | Вміст кисню в киплячій ванні .....  | 121        |
| 7.3   | Механізм окислення вуглецю у ванні подової печі .....   | 122        |
| 7.4   | Кінетика окислення вуглецю у ванні подової печі. Відносна швидкість окремих ланок процесу ....        | 126        |
| 7.5   | Аналіз процесу росту бульбашки CO, що спливає у ванні, при дифузійному режимі окислення вуглецю.....  | 126        |
| 7.6   | Оцінка міжфазної поверхні шлак - метал, метал - бульбашки і шлак - атмосфера печі .....               | 131        |
| 7.7   | Визначення лімітуючої ланки процесу зневуглицювання. Оцінка перепадів концентрацій у ванні .....      | 133        |
| 7.8   | Механізм і кінетика зневуглицювання під час продування ванни киснем або повітрям .....                | 135        |
| 7.9   | Подове кипіння при продуванні ванни киснем зверху.....  | 136        |
| 7.10  | Вміст кисню в металі при квазістаціонарному процесі зневуглицювання. Саморозкислення сталі.....       | 138        |
| 7.11  | Критична концентрація вуглецю в металі.....   | 140        |
| 7.12  | Швидкість вигорання вуглецю під час продування металу при зниженій його                               | 144        |

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
|                  | температурі .....  |            |
| <b>7.13</b>      | <b>Прискорення вигорання вуглецю при<br/>низькому його вмісті в металі .....</b>     | <b>146</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | 149        |
| <b>Розділ 8</b>  | <b>ДЕЯКІ ПИТАННЯ ГІДРОДИНАМІКИ<br/>СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЇ ВАННИ.....</b>                    | <b>151</b> |
| <b>8.1</b>       | <b>Потужність перемішування ванни під час<br/>чистого (подового) кипіння .....</b>   | <b>151</b> |
| <b>8.2</b>       | <b>Потужність перемішування ванни при<br/>продуванні окислювальними газами .....</b> | <b>153</b> |
| <b>8.3</b>       | <b>Поверхня контакту фаз при продуванні металу<br/>киснем.....</b>                   | <b>155</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | 157        |
| <b>Розділ 9</b>  | <b>ПРОЦЕС ОКИСЛЕННЯ - ВІДНОВЛЕННЯ<br/>МАРГАНЦЮ .....</b>                             | <b>158</b> |
| <b>9.1</b>       | <b>Механізм та термодинаміка процесу .....</b>                                       | <b>158</b> |
| <b>9.2</b>       | <b>Кінетика процесу окислення марганцю .....</b>                                     | <b>160</b> |
| <b>9.3</b>       | <b>Поведінка марганцю в ході плавки .....</b>  | <b>163</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | 164        |
| <b>Розділ 10</b> | <b>ПРОЦЕС ОКИСЛЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ<br/>КРЕМНІЮ.....</b>                                 | <b>165</b> |
| <b>10.1</b>      | <b>Механізм та термодинаміка процесу .....</b>                                       | <b>165</b> |
| <b>10.2</b>      | <b>Кінетика процесу окислення кремнію .....</b>                                      | <b>166</b> |
| <b>10.3</b>      | <b>Зміна концентрації кремнію в ході плавки .....</b>                                | <b>168</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | 169        |
|                  | <b>Розділ 11 ПРОЦЕС ОКИСЛЕННЯ-<br/>ВІДНОВЛЕННЯ ФОСФОРУ.....</b>                      | <b>171</b> |
| <b>11.1</b>      | <b>Механізм та термодинаміка процесу .....</b>                                       | <b>171</b> |
| <b>11.2</b>      | <b>Коефіцієнти розподілу фосфору між металом і<br/>шлаком різного складу .....</b>   | <b>173</b> |
| <b>11.3</b>      | <b>Кінетика процесу дефосфорації металу .....</b>                                    | <b>175</b> |
| <b>11.4</b>      | <b>Поведінка фосфору в ході плавки в<br/>сталеплавильних ваннах .....</b>            | <b>177</b> |
| <b>11.5</b>      | <b>Механізм окислення фосфору в киснево-<br/>конвертерному процесі .....</b>         | <b>179</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | 179        |
|                  |  | 337        |

|                  |   |            |
|------------------|---|------------|
| <b>Розділ 12</b> | <b>ПРОЦЕС ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ .....</b>   | <b>181</b> |
| 12.1             | Термодинаміка процесу .....   | 181        |
| 12.2             | Деякі трактування механізму десульфурації, що ґрунтуються на молекулярній теорії шлаків .....                   | 185        |
| 12.3             | Реакція десульфурації в світлі іонної теорії шлаку .....  | 188        |
| 12.4             | Роль марганцю в десульфурації металу.....   | 192        |
| 12.5             | Кінетика десульфурації при взаємодії металу з шлаком .....  | 193        |
| 12.6             | Поведінка сірки в ході плавки .....   | 196        |
| 12.7             | Ступінь десульфурації чавуну .....  | 197        |
| 12.8             | Роль газової фази в процесі десульфурації сталі .....   | 199        |
| 12.9             | Термодинаміка та кінетика десульфурації металу при вдуванні порошкоподібного вапна .....                        | 201        |
|                  | Контрольні запитання .....  | 205        |
| <b>Розділ 13</b> | <b>ПРОЦЕСИ В КРАПЛЯХ .....</b>  | <b>206</b> |
| 13.1             | Роль крапель металу (корольків) в інтенсифікації сталеплавильних процесів.....                                  | 206        |
| 13.2             | Окислення вуглецю в корольках .....   | 208        |
| 13.3             | Тривалість перебування корольків у шлаці .....  | 211        |
| 13.4             | Частка участі корольків у зневуглецюванні ванни .....   | 215        |
| 13.5             | Деякі сучасні дослідження зневуглецювання крапель.....  | 216        |
| 13.6             | Кінетика окислення вуглецю в краплях металу при безперервному струминному (пульверизаційному) рафінуванні ..... | 217        |
| 13.7             | Кінетика розчинення крапель оксиду заліза (II) в металі .....   | 219        |
|                  | Контрольні запитання .....  | 221        |
| <b>Розділ 14</b> | <b>ПЛАВЛЕННЯ БРУХТУ В РІДКОМУ РОЗПЛАВІ.....</b>   | <b>222</b> |
| 14.1             | Механізм та кінетика плавлення брухту .....   | 222        |
| 14.2             | Механізм і кінетика дифузійного плавлення брухту .....  | 226        |
| 14.3             | Роль дифузії вуглецю у твердій фазі.....  | 231        |
| 14.4             | Математична модель дифузійного плавлення .....  | 233        |



|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
|                  | брухту .....   |            |
| <b>14.5</b>      | Дослідження плавлення брухту у виробничих агрегатах .....  | <b>239</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | <b>244</b> |
| <b>Розділ 15</b> | <b>ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ.....</b>   | <b>245</b> |
| <b>15.1</b>      | Мета розкислення. Види сталі при різному ступені розкислення .....   | <b>245</b> |
| <b>15.2</b>      | Основні методи розкислення сталі .....   | <b>252</b> |
| <b>15.3</b>      | Основи осаджувального розкислення. Головні сталі процесу.....  | <b>254</b> |
| <b>15.4</b>      | Розкислення сталі марганцем .....  | <b>263</b> |
| <b>15.5</b>      | Розкислення сталі кремнієм .....   | <b>269</b> |
| <b>15.6</b>      | Комплексне розкислення сталі кремнієм та марганцем.....  | <b>274</b> |
| <b>15.7</b>      | Розкислення сталі алюмінієм .....  | <b>279</b> |
| <b>15.8</b>      | Розкислення сталі хромом, ванадієм, титаном, цирконієм, бором.....   | <b>285</b> |
| <b>15.9</b>      | Розкислення сталі кальцієм .....   | <b>296</b> |
| <b>15.10</b>     | Дифузійне розкислення.....   | <b>299</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | <b>303</b> |
| <b>Розділ 16</b> | <b>ТЕОРЕТИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ДЕЯКИХ ПРОЦЕСІВ ПОЗАПІЧНОГО РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУ.....</b>                       | <b>305</b> |
| <b>16.1</b>      | Технологія та кінетика процесу дифузійного розкислення сталі при обробці її рідким синтетичним шлаком у ковші..... | <b>305</b> |
| <b>16.2</b>      | Десульфуріяція металу рідким синтетичним шлаком.....   | <b>312</b> |
| <b>16.3</b>      | Десульфуріяція чавуну та сталі кальцієм і магнієм.....   | <b>315</b> |
|                  | Контрольні запитання .....   | <b>322</b> |
|                  | Іменний вказівник.....   | <b>323</b> |
|                  | Предметний вказівник.....  | <b>325</b> |
|                  | Список рекомендованої літератури .....   | <b>331</b> |
|                  | Зміст .....  | <b>334</b> |