

№ 295

МИСиС

А.Л. Петелин
Е.С. Михалина

Термодинамика и кинетика металлургических процессов

Курс лекций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 295

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ**
Технологический университет



Кафедра руднотермических процессов

А.Л. Петелин

Е.С. Михалина

Термодинамика и кинетика металлургических процессов

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности Металлургия черных металлов

Москва Издательство «УЧЕБА» 2005

УДК 669.02/09
П29

Рецензент
канд. физ.-мат. наук, доц. *И.П. Аныхтина*

Петелин А.Л., Михалина Е.С.

П29 Термодинамика и кинетика металлургических процессов:
Курс лекций. – М.: МИСиС, 2005. – 92 с.

Рассмотрены процессы, происходящие в металлургических системах, с позиций термодинамики и кинетики. Приведены характеристики равновесных и неравновесных процессов и состояний металлургических систем; примеры расчета равновесного состава газовых атмосфер металлургических систем.

Соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Термодинамика и кинетика металлургических процессов».

Предназначен для студентов третьего курса специальностей 150101 (1101), 150109 (1109).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Сложные металлургические системы и способы их анализа	6
1.1. Металлургические системы	6
1.2. Способы анализа сложных металлургических систем	9
1.3. Неравновесный термодинамический подход к описанию металлургических систем	11
2. Термодинамика и кинетика газовых атмосфер металлургических систем	17
2.1. Основные компоненты газовых атмосфер металлургических систем. Химия и термодинамика основных газовых реакций	17
2.2. Сложные газовые атмосферы и способы расчета их равновесного состава	20
2.3. Термодинамика процессов, происходящих в газовых атмосферах, на примере процесса горения	26
2.3.1. Расчет равновесий в газовых атмосферах при горении газообразного топлива	26
2.3.2. Расчет адиабатической температуры горения топлива	28
2.4. Кинетика процессов в газовых атмосферах	30
2.4.1. Основы кинетики химических реакций. Скорость химических реакций	30
2.4.2. Обратимые реакции и химическое равновесие	34
2.4.3. Физико-химические процессы при горении газа. Кинетика процессов горения. Цепные реакции	37
2.4.4. Кинетика процессов переноса. Диффузионные явления в газах и газовых потоках	41
2.5. Особенности горения природных и попутных газов	43
3. Твердые фазы металлургических систем и основы физико- химического описания процессов с их участием	46
3.1. Классификация твердых тел. Кристаллические твердые тела, типы химической связи	46
3.2. Дефекты кристаллической структуры	49
3.3. Равновесная концентрация точечных дефектов	52
3.4. Твердые растворы и их термодинамическое описание. Строение оксидов, нестехиометрические оксиды	55

3.5. Аморфные твердые тела, структура и термодинамические условия их образования	60
3.6. Объемные превращения в твердых телах (фазовые переходы)	63
3.7. Мартенситные превращения. Распад пересыщенных твердых растворов	69
3.8. Гетерогенные процессы с участием твердых тел. Типы твердотельных реакций	75
4. Задачи для самостоятельной проработки материала	85
Библиографический список	91

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика возникла как раздел физического учения о теплоте, и ее содержание первоначально заключалось в изучении взаимных превращений теплоты и механической работы. Ее возникновение тесно связано с практической необходимостью найти рациональные основы для построения тепловых двигателей. В настоящее время круг вопросов, которыми занимается термодинамика, значительно расширился. Современная термодинамика далеко вышла за пределы учения о теплоте и даже за пределы физики.

В соответствии с условиями изменения веществ и их энергетического взаимодействия с окружающей средой в термодинамике изучаются термодинамические системы, а также термодинамические процессы или изменения состояния термодинамической системы. При этом приходится устанавливать и изучать соотношения между физическими величинами, которые характеризуют систему и изменение ее состояния.

Характерным для метода технической термодинамики является идеализация термодинамических процессов и систем, что приводит к наибольшей работе системы в процессе. Так изучаются так называемые равновесные системы, у которых состояние или свойства не изменяются с течением времени. Предполагается, что такая система изолирована от окружающей среды и, таким образом, без внешнего воздействия ее состояние может сохраняться сколь угодно долго. В такой системе температура одинакова во всех точках, т.е. имеет место тепловое равновесие системы. Если отсутствует перемещение отдельных частей системы относительно друг друга, то имеет место механическое равновесие, при котором давление и плотность одинаковы в каждой точке системы.

Изучаются также равновесные процессы, под которыми понимают непрерывную последовательность равновесных состояний, через которые проходит рассматриваемая система при изменении своего состояния. В отдельных случаях процессы идеализируются путем допущений.

В настоящее время возрастает интерес к изучению неравновесных состояний ввиду необходимости приближения во многих случаях решения технических задач к реальным явлениям. Эти задачи возникают в связи с развитием явлений, в которых проявляются одновременно вязкость, теплопроводность, диффузия и химические реакции. Теория неравновесных процессов значительно сложнее. Она рассматривается в специальной термодинамике, так называемой термодинамике неравновесных процессов.

В данном курсе рассмотрены процессы, происходящие в металлургических системах, с позиций термодинамики и кинетики.

1. СЛОЖНЫЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ИХ АНАЛИЗА

1.1. Металлургические системы

На всех стадиях металлургического производства в металлургических агрегатах – доменных печах, конвертерах, мартеновских печах и т.д. – происходят процессы, результатом которых является получение металлосодержащего продукта (полупродукта), пригодного либо для дальнейшей переработки, либо для непосредственного изготовления изделий. Для того чтобы разобраться в этих процессах и научиться прогнозировать химический состав, структуру и свойства продукта на каждом этапе, необходимо для каждого конкретного случая выделить (ограничить) систему, внутри которой происходят основные «события». Все эти системы отличаются друг от друга, но вместе с тем все они имеют общие черты, поэтому их можно рассматривать с общих позиций. Будем называть такие системы металлургическими системами (МС).

Металлургическая система – это физико-химическая система, охватывающая процессы, происходящие внутри типового металлургического агрегата, в их внутренней взаимосвязи и под влиянием внешних управляющих параметров.

Отметим основные особенности процессов, присущие всем МС. При этом разделим их условно на две группы: особенности, связанные с чисто химическим (молекулярным) аспектом взаимодействия, и физико-химические особенности, включающие структурные, кинетические, размерные и другие факторы.

Химический аспект заключается в том, что в металлургические системы постоянно поступают разнородные вещества, составляющие большую часть элементов Периодической системы. Конечно, концентрации этих элементов и их роль в процессах, происходящих в МС, различаются иногда на много порядков. Однако даже если принять во внимание только основные элементы, присущие всем МС, то их количество составит более десяти. Это железо, кислород, углерод, азот, кремний, кальций, алюминий, магний, марганец, сера, фосфор, калий, натрий и др., т.е. МС имеет сложный элементный состав.

Заметим, что для существования живых организмов на Земле жизненно необходимыми являются всего 12 элементов периодической системы. Все эти 12 элементов – первооснов жизни – всегда

присутствуют в МС и являются основными, определяющими для металлургических процессов. Таким образом, по элементному составу МС не уступают самым сложным из известных природных систем – биологическим системам. (Продолжая аналогию, следует сказать, что температурные и другие энергетические условия в МС близки к условиям на Земле, существовавшим 3–4 млрд лет назад, когда формировался современный лик планеты. В то же время зародились и первые организмы.)

Учитывая сложный элементный состав, количество веществ, которые могут образовываться внутри МС, огромно. Не все они являются устойчивыми для заданных внешних условий, но это тысячи, а возможно, десятки тысяч соединений. Понятно, что количество химических реакций между этими многочисленными веществами также очень велико. Причем реагенты могут участвовать одновременно в нескольких реакциях – в одних они могут являться исходными веществами, в других – продуктами. Таким образом, МС – это химический реактор, в котором протекают сложные взаимосвязанные химические процессы.

Основные положения физико-химического аспекта можно свести к следующему:

а) в системе существуют одновременно газовая, жидкие и твердые фазы (напомним, что в системе могут одновременно существовать несколько жидких или твердых фаз в том случае, если отсутствует взаимная растворимость, но газовая фаза в данной системе всегда одна), поэтому процессы носят гетерогенный характер. Это влияет как на равновесный состав, так и на скорости процессов. Особую роль при этом приобретают поверхности раздела фаз;

б) одновременно протекают химические реакции, фазовые превращения, процессы тепло- и массопереноса. При этом возможно возникновение перекрестных эффектов, например, термодиффузии, реакционной диффузии и т.д.;

в) вещества, участвующие в процессе, перемещаясь, попадают в другие области агрегата, где температура и давление имеют иные значения. При этом меняются реакционные способности соединений, равновесные составы и скорости процессов;

г) скорости процессов, особенно при участии конденсированных фаз, могут быть недостаточны для установления равновесного состояния во всех частях системы;

д) с точки зрения термодинамики система является открытой, т.е. сообщается с окружающей средой энергией и веществом (в соответ-

ствии с принятой классификацией физико-химические системы могут быть изолированными – при этом нет никакого взаимодействия системы с окружающей средой; адиабатно изолированными, когда система изолирована во всех отношениях, но может совершать работу или над ней можно совершать работу; замкнутыми, когда система сообщается с внешней средой только энергетически, и открытыми, когда возможны потоки вещества и энергии между системой и внешней средой);

е) геометрия и размеры МС влияют на результаты процессов, в ней происходящих, так как они задают граничные условия для уравнений тепло- и массопереноса.

К этому необходимо добавить, что большая часть МС работает в периодическом режиме, поскольку вещество (шихта, топливо, металлопродукты и т.д.) порциями поступает в реакционную зону и также порциями из нее выводится.

Суммируя основные отмеченные особенности функционирования МС, можно сформулировать следующие *отличительные признаки МС*:

- 1) многоэлементность;
- 2) многокомпонентность;
- 3) гетерогенность;
- 4) наличие перекрестных и нелинейных внутренних взаимосвязей;
- 5) частичная или полная неравновесность;
- 6) открытость;
- 7) периодичность (цикличность) действия.

Рассмотрение МС показывает, что они отличаются очень высоким уровнем сложности во всех аспектах своего поведения. Поэтому, естественно их можно охарактеризовать как *сложные металлургические системы (СМС)*, которые требуют для своего описания привлечения специальных методов анализа.

Сложная металлургическая система – это открытая физико-химическая система, включающая металлосодержащие вещества естественного или искусственного происхождения, состоящая из большого количества подсистем (элементов), которые находятся во взаимодействии друг с другом, включающем наличие нелинейных связей. Нельзя построить единую замкнутую математическую модель СМС, которая предсказывала бы поведение СМС на любой заданный момент времени.

Понятно, что анализ СМС в целом вряд ли возможен, так как необходимо учесть слишком много различных факторов. Поэтому целесообразно разбить СМС на подсистемы и анализировать процессы