

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола

На правах рукописи

ТУПИКИН Александр Михайлович

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ
ГАЗОВАЯ ФАЗА - ШЛАК - МЕТАЛЛ

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
1975

Работа выполнена на кафедре физико-химических исследований металлургических процессов Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научные руководители:

доцент, кандидат технических наук В.И. Антоненко,
доцент, кандидат технических наук Г.Г. Михайлов.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук Д.Я. Поволоцкий,
кандидат технических наук Ю.Е. Козлов.

Ведущее предприятие - Челябинский электрометаллургический комбинат.

Автореферат разослан "___" _____ 1975г.

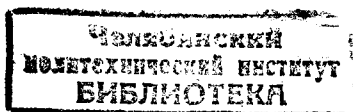
Защита диссертации состоится "___" _____ 1975г., в ___ часов, в аудитории ___ на заседании Совета по присуждению ученых степеней металлургического факультета Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Адрес института: 454044, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76, телефон 39-39-64.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью Вашего учреждения).

Ученый секретарь Совета
доцент, канд. техн. наук

В.Н. Гончар (В.Н. Гончар)



Актуальность работы. Качество получаемого металла в значительной степени зависит от содержания в нем вредных примесей и, в частности, водорода. Поступление водорода в металл и удаление его из металла во время плавки определяется свойствами шлаков: растворимостью в них водяного пара и их газопроницаемостью. Этими же свойствами определяется возможность удаления водорода при применении синтетических шлаков для обработки металла в ковше и электрошлаковом переплаве.

К настоящему времени получены соотношения, учитывающие влияние состава шлака на растворимость в нем водорода. Однако температурная зависимость растворимости водяного пара изучена недостаточно, о чем свидетельствуют противоречивые результаты многих исследований. До сих пор нет надежного уравнения, связывающего равновесное распределение водорода в системе газ-шлак-металл с составом фаз и температурой.

Цель работы. Исследовать растворимость водяного пара в оксидных расплавах в интервале температур 1300–1600°C, и получить уравнение, связывающее растворимость водяного пара в расплаве с составом последнего и температурой.

Получить уравнение, характеризующее равновесное распределение водорода между газовой фазой, шлаковым и металлическим расплавами в зависимости от состава газа, шлака, металла и температуры. Проверить полученные зависимости лабораторными исследованиями.

Научная новизна. Получено уравнение зависимости растворимости водяного пара в оксидном расплаве от состава и температуры.

Рассчитаны парциальные молярные теплоты растворения водяного пара в исследуемых шлаках.

Предложено уравнение для расчета равновесного распределения водорода между газовой, шлаковой и металлической фазами в зависимости от состава фаз и температуры. Полученное уравнение проверено экспериментальными исследованиями.

Практическая ценность. Результаты работы позволяют рассчитать растворимость водяного пара в шлаках системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ при различных температурах и предсказать поведение водорода при обработке металла синтетическими шлаками.

Апробация работы. Разделы диссертации доложены на Всесоюзной научно-технической конференции "Методы исследования и определения газов в металле" в г. Ленинграде в 1973г., на Всесоюзной конферен-

ции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов в г. Свердловске в 1974 г., на научно-технических конференциях ЧПИ в 1972, 1973, 1974 гг.

Публикации. Результаты выполненных исследований опубликованы в 6 работах.

Объем работ. Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав с 9 таблицами и 54 рисунками, списка литературы из 159 наименований и приложения из 13 таблиц.

Экспериментальное исследование растворимости водяного пара в окисидных расплавах

Исследовалась растворимость водяного пара в шлаках системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 1300-1600°C.

Шлаки готовились из окислов марок "Х.Ч." или "Ч.Д.А.", предварительно прокаленных при 1000°C. Тщательно перетертые и смешанные в определенных соотношениях окислы в платиновом тигле помещались в печь Таммана, графитовый нагреватель которой экранировался корундовой или кварцевой трубой. После проплавления шихты в печное пространство подавался водяной пар, и над расплавом создавалась атмосфера чистого водяного пара. Время достижения равновесия в системе расплав-водяной пар определялось экспериментально. Температура контролировалась термопарой ПР 30/6, присоединенной к потенциометру Ш-63.

После насыщения шлак из тигля выливался в массивную медную изложницу. Закалка считалась удовлетворительной, если получали прозрачную, без пор, пузырей и трещин пластинку шлака.

Количество растворившихся в расплаве водяных паров определяли методом вакуум-нагрева. Схема установки представлена на рис.1. Из шлака фракции 0,2-0,5 мм в платиновую лодочку бралась навеска в один грамм. Для удаления адсорбированной влаги навеска шлака прокаливалась в муфельной печи при температуре 250°C в течение 30 минут. Затем лодочка со шлаком помещалась в кварцевую ячейку (2) и в системе создавался вакуум $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. При перекрытом кране (3) на ячейку надвигалась печь (1), нагретая до 1000°C, а на ловушку (7) - сосуд Дьюара (8) с охлаждающей смесью (углекислота-бензин). Температура смеси (-78°C) позволяла получить в ловушке равновесное давление паров воды менее 10^{-3} мм рт.ст. Экстракция воды из шлака

длилась 20 минут. Затем кран (4) переключался и замороженная вода испарялась в калиброванном объеме, давление паров воды в котором измерялось ртутным U-образным микроманометром (5) с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ мм.

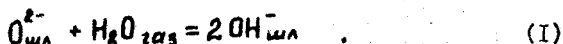
Полнота экстракции водяного пара из исследуемых шлаков проверялась методом вакуум-плавления. Показано, что при использовании для анализа метода вакуум-нагрева вода, растворенная в шлаке, выделяется практически полностью.

Относительная ошибка определения содержания водорода в шлаке при использовании применяемой методики (без учета погрешностей при закалке и прокаливании в муфеле) составляет $\sim 4\%$.

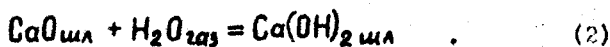
Вывод уравнения растворимости водяного пара в окисных расплавах

Металлургические шлаки представляют собой ионные расплавы с несколькими катионами и анионами. Отклонения поведения этих расплавов от законов совершенных ионных растворов обусловлены различиями в энергии связей разных катионов с анионами, а также влиянием на энергию связей состава и температуры расплава. Эти положения использованы при выводе уравнения, устанавливающего зависимость растворимости водяного пара от состава и температуры шлака.

Переход водорода из газовой фазы в шлак может быть описан реакцией



Следовательно, в присутствии водорода шлак следует считать ионным раствором с двумя анионами (O^{2-} и OH^-). Так как химические потенциалы и активности отдельных ионов термодинамически неопределимы, вместо уравнения (1) для расчета равновесия можно использовать обычные химические уравнения, например реакцию взаимодействия одного из окислов окисного расплава с водяным паром



Условием равновесия реакции (2) является равенство

$$\mu_{11} + \mu_{H_2O} = \mu_{12} \quad (3)$$

где первый индекс определяет катион, а второй - анион.

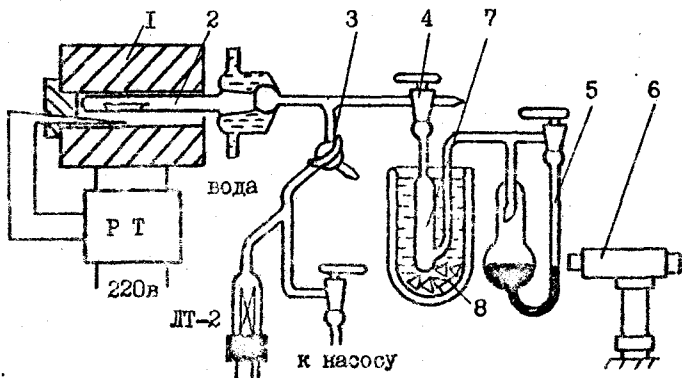


Рис.1. Схема установки для определения содержания водорода в шлаке. 1-печь; 2-кварцевая ячейка; 3-вакуумный кран; 4-двухходовой вакуумный кран; 5-микроманометр; 6-микроскоп МИР-2; 7-ложушка; 8-сосуд Дьюара с вымораживающей смесью

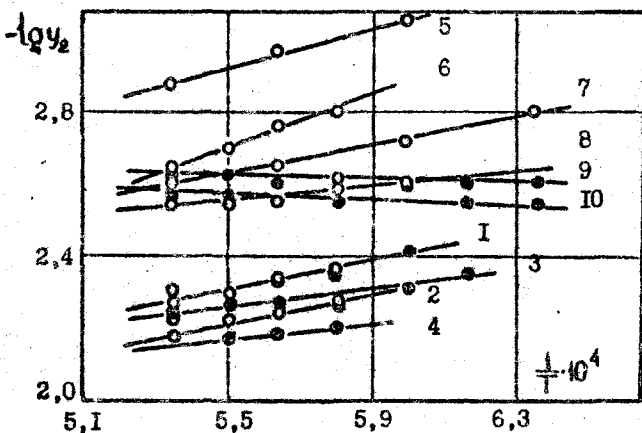


Рис.2. Влияние температуры на растворимость водяного пара в шлаках. • - шлаки системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
 o - шлаки системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$

Ранее было получено выражение химического потенциала компонента (st)

$$\begin{aligned} \mu_{st} = & \mu_{st}^{\circ} + RT \ln x_s^{st} y_t^{st} + \nu_{st}^+ \xi \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{\ell} x_i y_j \Delta E_{st}^{ij} + \frac{\nu_{st}^+}{z_t} \left[\sum_{j=1}^{\ell} (z_j - z_t) y_j \right] \times \\ & \times \left[\sum_{j=1}^{\ell} (E_{st}^{\circ} - E_{sj}^{\circ}) y_j \right] + \nu_{st}^+ \sum_{j=1}^{\ell} y_j \left[\sum_{i=1}^{s-1} x_i Q_{is}^{(j)} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m Q_{im}^{(j)} + \sum_{m=s+1}^k x_m Q_{sm}^{(j)} \right] + \\ & + \nu_{st}^+ \sum_{j=1}^{\ell-1} \sum_{n=j+1}^{\ell} y_j y_n Q_{(sn)}^{jn} + \xi \sum_{j=1}^{\ell} y_j \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + \nu_{st}^+ \xi \sum_{i=1}^k x_i \times \\ & \times \left[\sum_{j=1}^{t-1} y_j Q_{(ij)}^{jt} - 2 \sum_{j=1}^{\ell-1} \sum_{n=j+1}^{\ell} y_j y_n Q_{(in)}^{jn} + \sum_{n=t+1}^{\ell} y_n Q_{(it)}^{tn} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь $\mu_{st}^{\circ} = \nu_{st}^+ E_{st}^{\circ} - T S_{st}^{\circ}$; x_i - ионная доля катиона "i"; y_j - ионная доля аниона "j"; ξ - отношение числа молей всех катионов к числу молей всех анионов; $Q_{(i)}^{jn}$ и $Q_{im}^{(j)}$ - энергии смешения двух соединений с одинаковым катионом "i" и разными анионами "j" и "n", и двух соединений с одинаковым анионом "j" и разными катионами "i" и "m", соответственно; ΔE_{st}^{ij} - тепловой эффект обменной реакции компонентов (st) и (ij).

Считая водяной пар идеальным газом, для которого

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln P_{H_2O}, \quad (5)$$

и вычисляя химические потенциалы CaO и $Ca(OH)_2$ в шлаковом расплаве по формуле (4), из уравнения (3) для растворимости водяного пара в оксидном расплаве получили следующее выражение

$$RT \ln \frac{y_2}{\sqrt{P_{H_2O}}} = RT \ln K_1 + \xi \sum_{i=1}^k x_i (\Delta E_{i1}^{i2} - Q_{(i)}^{i2}). \quad (6)$$

Здесь y_2 - ионная доля OH^- ; P_{H_2O} - парциальное давление водяного пара; $RT \ln K_1 = \frac{1}{2} (\mu_{H_2O}^{\circ} + \mu_{i1}^{\circ} - \mu_{i2}^{\circ} - E_{i2}^{\circ} + E_{i1}^{\circ})$.

Уравнение (6) можно представить в виде

$$- \lg \frac{y_2}{\sqrt{P_{H_2O}}} = a_0 + \xi \sum_{i=1}^k a_i x_i. \quad (7)$$

Здесь $a_0 = -19K$; $a_i = -\frac{2(\Delta E_{ii}^{12} - Q_{(i)}^{12})}{4,575 T}$

Считая, что энергия смещения $Q_{(i)}^{12}$ и тепловой эффект обменной реакции ΔE_{ii}^{12} в уравнении (6) связаны с температурой прямолинейной зависимостью

$$\begin{aligned} Q_{(i)}^{12} &= a_i' + b_i' T, \\ \Delta E_{ii}^{12} &= a_i'' + b_i'' T, \end{aligned} \quad (8)$$

а также учитывая, что $\mu_{H_2O}^0 + \mu_{ii}^0 - \mu_{12}^0 = -\Delta F^0 = -\Delta E^0 + T\Delta S^0$, уравнение зависимости растворимости водяного пара от температуры и состава шлага запишется в виде

$$-19\gamma_2 = \alpha_0 + \frac{\beta_0}{T} + \frac{T}{2} \sum_{i=1}^k \alpha_i x_i + \frac{T}{2T} \sum_{i=1}^k \beta_i x_i, \quad (9)$$

где $\alpha_0 = \frac{\Delta S^0}{2 \cdot 4,575}$; $\beta_0 = \frac{E_{ii}^0 - E_{12}^0 - \Delta E^0}{2 \cdot 4,575}$; $\alpha_i = \frac{a_i' - a_i''}{4,575}$; $\beta_i = \frac{b_i' - b_i''}{4,575}$.

Обозначив функции состава $\sum_{i=1}^k \alpha_i x_i$ и $\sum_{i=1}^k \beta_i x_i$ через $\Psi(x_i)$ и $\Phi(x_i)$ соответственно, получим

$$-19\gamma_2 = \alpha_0 + \frac{\beta_0}{T} + \Psi(x_i) + \frac{1}{T} \Phi(x_i). \quad (10)$$

Это соотношение позволяет определить парциальную молярную теплоту растворения водяного пара в исследуемых шлагах, так как

$$\left[\frac{\partial(\Delta \mu_{H_2O}/T)}{\partial T} \right]_{x_i} = \frac{\bar{Q}}{T^2}, \quad (11)$$

где \bar{Q} — парциальная молярная теплота растворения водяного пара в шлаке.

При расчете величины \bar{Q} использовалось уравнение (3). Так как химические потенциалы компонентов расплава заданного состава зависят только от температуры и ионной доли OH^- , то, учитывая, что $y_2 \ll y_i \approx 1$ (y_i и y_2 — ионные доли O^{2-} и OH^- соответственно), получили выражение для зависимости парциальной молярной теплоты растворения водяного пара в шлаке от состава

$$\bar{Q} = -2 \cdot 4,575 \left[\beta_0 + \Phi(x_i) \right]. \quad (12)$$

Ранее * для системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ были определены значения коэффициентов α_i уравнения (7) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм и $T=1873^\circ\text{K}$. Тогда из уравнений (7) и (9) следует

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1,89 = \alpha_0 + \frac{\beta_0}{1873} ; & \alpha_1 &= -1,18 = \alpha_1 + \frac{\beta_1}{1873} ; \\ \alpha_2 &= 2,03 = \alpha_2 + \frac{\beta_2}{1873} ; & \alpha_3 &= 5,64 = \alpha_3 + \frac{\beta_3}{1873} ; \\ \alpha_4 &= 0,46 = \alpha_4 + \frac{\beta_4}{1873} ; & \alpha_5 &= 2,04 = \alpha_5 + \frac{\beta_5}{1873} . \end{aligned} \quad (13)$$

Для нахождения численных значений коэффициентов α_i , α_i , β_i были использованы экспериментальные данные по растворимости водяного пара в оксидных расплавах при температурах 1300–1600°C. С учетом найденных значений коэффициентов уравнение зависимости растворимости водяного пара от состава расплава и температуры примет вид

$$\begin{aligned} -\lg y_2 &= 2,447 - \frac{1046}{T} + \frac{5,51x_1 - 18,9x_2 - 4,52x_3 + 46,8x_4 + 38,6x_5}{2 + x_2 + 2x_3 + x_5} + \\ &+ \frac{1}{T} \cdot \frac{-12540x_1 + 39210x_2 + 19025x_3 - 89970x_4 - 65120x_5}{2 + x_2 + 2x_3 + x_5} . \end{aligned} \quad (14)$$

На рис.2 представлены полученные в настоящей работе экспериментальные данные. Прямые, проведенные для каждого состава шлака, имеют тангенс угла наклона, равный $[-1046 + \Phi(x_i)]$, и отсекают от оси ординат отрезки $[2,447 + \Psi(x_i)]$. Из рисунка видно влияние состава шлака на характер температурной зависимости. С ростом температуры растворимость воды в основных шлаках увеличивается (прямые 1–6), в кислых – незначительно изменяется (прямые 7–10).

На рис.3 представлена зависимость растворимости водяного пара от состава шлака и температуры. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются вдоль расчетной прямой. Таким образом уравнение (14) позволяет рассчитывать водородосодержание шлаков приведенной системы при разных температурах.

* В.Ф.Подзерко. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Челябинск, 1972.

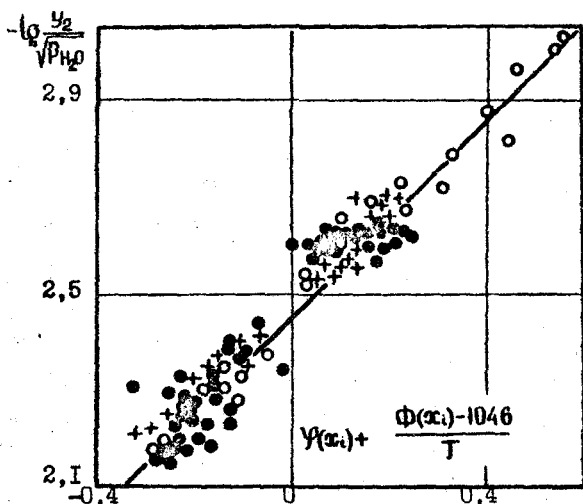


Рис.3. Влияние состава шлака и температуры на растворимость водяного пара. \circ - шлаки системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; \bullet - железистые шлаки; $+$ - шлак, находящийся в равновесии с газовой фазой и металлом

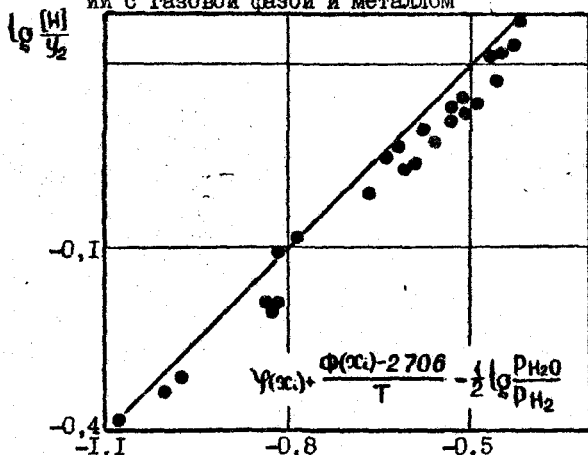


Рис.4. Проверка уравнения (22) по экспериментальным данным. — — результаты расчета; \bullet - результаты эксперимента

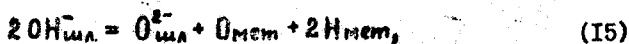
При помощи уравнения (12) была определена парциальная молярная теплота растворения водяного пара. Для исследованных шлаков в зависимости от состава значения теплоты растворения менялись от -15 ккал/моль до 50 ккал/моль. Отмечено, что увеличение содержания в шлаке CaO , FeO , Fe_2O_3 способствует возрастанию теплоты растворения и, следовательно, увеличению растворимости воды, а добавки Al_2O_3 и SiO_2 уменьшают значение теплоты растворения и снижают растворимость водяного пара в шлаке.

Полученное уравнение (14) было использовано для оценки достижения равновесия между газовой фазой и расплавленным электрокорундом, а также для определения водородосодержания в синтетических шлаках.

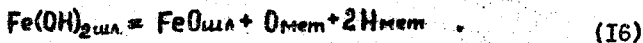
Равновесное распределение водорода между газовой, шлаковой и металлической фазами

При установлении равновесия в системе газ-шлак-металл компоненты системы распределяются между фазами в соответствии с коэффициентами распределения.

Так как в жидких шлаках водород находится в форме OH^- , а в металле - в форме протона, образующего с металлом атомарный раствор, то переход водорода из шлака в металл можно выразить уравнением



или



Условием равновесия этой реакции является равенство

$$\mu_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{O}} + 2 \mu_{\text{H}}. \quad (17)$$

Химические потенциалы компонентов шлака $\mu_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ и μ_{FeO} определяются из выражения (4). Содержание водорода и кислорода в расплавленном железе мало, следовательно их раствор можно считать разбавленным и химические потенциалы кислорода и водорода можно представить соотношениями

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}} &= \mu_{\text{O}}^* + RT \ln \{ \text{O} \}, \\ \mu_{\text{H}} &= \mu_{\text{H}}^* + RT \ln \{ \text{H} \}, \end{aligned} \quad (18)$$

где $[O]$ и $[H]$ - весовые проценты кислорода и водорода в металлическом расплаве, соответственно.

Подставляя найденные значения химических потенциалов компонентов в уравнение (17) и используя при преобразованиях полученное ранее выражение растворимости водяного пара в оксидных расплавах (14), получим

$$\lg \frac{[H]}{y_2} = \lg K' + \Psi(x_i) + \frac{1}{T} \Phi(x_i) - \frac{1}{2} \lg [O]. \quad (19)$$

Здесь, согласно выражению (14)

$$\Psi(x_i) = \frac{5,51x_1 - 18,9x_2 - 4,52x_3 + 46,8x_4}{2 + x_2 + 2x_3};$$

$$\Phi(x_i) = \frac{-12540x_1 + 39210x_2 + 19025x_3 - 89970x_4}{2 + x_2 + 2x_3}.$$

Если газовая фаза будет состоять из пароводородной смеси определенного состава, то количество кислорода в металле можно определить, рассматривая реакцию



для которой

$$\lg K_{(20)} = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}[O]} = -\frac{7050}{T} + 3,316. \quad (21)$$

Тогда в зависимости от состава газовой фазы и шлака уравнение равновесного распределения водорода примет вид

$$\lg \frac{[H]}{y_2} = 0,696 - \frac{2706}{T} + \Psi(x_i) + \frac{1}{T} \Phi(x_i) - \frac{1}{2} \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}. \quad (22)$$

Воспользовавшись температурной зависимостью констант равновесия реакций

$$H_2O_{2az} = 2[H] + [O]; \quad \lg K = -\frac{10740}{T} - 0,19; \quad (23)$$

$$[Fe] + [O] = (FeO), \quad \lg K = \frac{6320}{T} - 2,734, \quad (24)$$

получим уравнения

$$\lg \frac{[H]}{y_2} = 2,352 - \frac{6414}{T} + \psi(x_i) + \frac{1}{T} \Phi(x_i) - \frac{1}{2} \lg a_i; \quad (25)$$

$$\lg \frac{[H]}{y_2} = 0,99 - \frac{3256}{T} + \psi(x_i) + \frac{1}{T} \Phi(x_i) - \frac{1}{2} \lg a_{FeO}. \quad (26)$$

Уравнение (25) характеризует влияние на равновесное распределение водорода состава металла и шлака, а уравнение (26) устанавливает зависимость распределения водорода только от состава равновесного металла и шлака.

Применимость уравнения (22) к анализу изучаемых систем была проверена экспериментальным исследованием равновесного распределения водорода между расплавом железа и шлаками системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Для исследования брались чистое восстановленное водородом железо и заранее наплавленные шлаки. Корундовый тигель с 30 граммами железа помещался в печь Таммана, нагревательный элемент которой экранировался корундовой трубой. По расплавлению металла в тигель сбрасывалось 10 грамм шлака выбранного состава и в систему подавалась пароводородная смесь. Парциальное давление водяного пара составляло 0,2-0,35 атм., общее давление равнялось атмосферному. Контроль температуры осуществлялся помещенной в корундовый колпачок термопарой ПР 30/6. Время достижения равновесия определялось экспериментально и составляло 4-5 часов.

По достижении равновесия из металла отбирались пробы засасыванием в кварцевую трубку диаметром 6 мм с последующей закалкой в воде. Пробы шлака получали выливанием его в массивную медную изложницу.

Содержание водорода в металле определялось методом вакуум-нагрева. Схема установки аналогична приведенной на рис. I с той разницей, что отсутствуют ловушка (7) и кран (4). Экстракция водорода из пробы металла осуществлялась при 600°C в течение 20 минут. Давление водорода измерялось микроманометром с точностью $1 \cdot 10^{-2}$ мм. Полнота выделения водорода из металла проверялась дополнительными опытами на экскалографе ЕОН-2202.

Содержание водорода в шлаке определялось по методике, описанной выше (стр.4).

По данным химического анализа содержание окислов железа в шлаках колебалось от 3 до 18%, что связано с изменением соотношения парциальных давлений водяного пара и водорода. Обнаружено было также некоторое увеличение содержания окиси алюминия в шлаке, что, по-видимому, свидетельствовало о некотором взаимодействии корундового тигля со шлаком.

Расчитанные с использованием уравнения (14) результаты были нанесены на рис.3. Опытные данные удовлетворительно согласуются с расчетной зависимостью.

На рис.4 проведена прямая, соответствующая уравнению (22) и нанесены полученные в настоящей работе экспериментальные данные по распределению водорода. Видно, что полученное нами уравнение удовлетворительно описывает равновесное распределение водорода между металлом и шлаком.

Найденные уравнения распределения водорода (22), (25) и (26) можно использовать для оценки достижения равновесия в распределении водорода между металлом и шлаком в промышленных условиях и, следовательно, для определения направления перехода водорода.

Полученное уравнение (25) было использовано для проверки выводов Герасименко ^{ЖК} о возможности достижения равновесия при распределении водорода в системе металл-шлак в условиях мартеновской плавки. Полученное независимо от работы ^{ЖК} уравнение удовлетворительно описывает данные Герасименко. Кроме того, найденные соотношения распределения водорода использовались для оценки поведения водорода при обработке трубной стали синтетическими шлаками в кислородно-конвертерном цехе ЧМЗ.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость водяного пара в шлаках системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 1300-1600°C и парциальном давлении водяных паров 760 мм рт.ст.
2. Получено уравнение, связывающее растворимость водяного пара в оксидных расплавах с их составом и температурой. По экспериментальным данным найдены коэффициенты этого уравнения.

^{ЖК} P. Gerasymenko u. a. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 13, 1940/41, №3, 109-115

3. Получено уравнение зависимости парциальной молярной теплоты растворения водяного пара от состава шлака. Показано, что для исследованных составов шлака теплота растворения меняется от -15 ккал/моль до $+50$ ккал/моль.
4. Найдены зависимости равновесного распределения водорода между металлом и шлаком от составов газовой, шлаковой и металлической фаз и температуры. Проведены лабораторные исследования, подтверждающие полученные зависимости.
5. Показана принципиальная возможность использования полученных теоретических соотношений для анализа поведения водорода при производстве стали.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. В.И. Антоненко, А.М. Тупикин, Л.В. Решеткова, Л.А. Панова. "Растворимость водяного пара в растворах системы K_2O-SiO_2 ". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 133, 1974, 47-52.
2. В.И. Антоненко, А.М. Тупикин, В.Н. Власов. "Распределение водорода между металлической и шлаковой фазами". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 133, 1974, 53-61.
3. В.И. Антоненко, А.М. Тупикин, Л.Д. Рычкова. "Влияние температуры на растворимость водяного пара в оксидных расплавах". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 147, 1975, 34-42.
4. В.И. Антоненко, А.М. Тупикин, Т.Н. Мизгулина. "К вопросу о распределении водорода между металлом и шлаком". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 163, 1975, 36-40.
5. А.М. Тупикин, В.И. Антоненко, Е.Д. Лисицина. "О температурной зависимости растворимости водяного пара в железистых шлаках". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 163, 1975, 41-44.
6. В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко, А.М. Тупикин. "Растворимость водяного пара в оксидных расплавах". В сб. "Физико-химические исследования металлургических процессов". Труды ВУЗов Российской Федерации, Свердловск, 1975, (в печати).

Основное содержание диссертации доложено на следующих конференциях:

1. Всесоюзная научно-техническая конференция "Методы исследования и определения газов в металле". Ленинград, июнь 1973.
2. Всесоюзная научно-техническая конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, сентябрь 1974.
3. XXV, XXVI, XXVII научно-технические конференции Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола. Челябинск, 1972-1974.

Т у д и к и Александр Михайлович

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
В СИСТЕМЕ ГАЗОВАЯ ФАЗА-ШЛАК-МЕТАЛЛ

Технический редактор А.В. Миних

№ 02448. Подписано к печати 1/х-75 г. формат бумаги 60 x 90/16.
Объем 1 п.л. Отлечено на ротационном ЧПИ. Тираж 120 экз.
Заказ № 332/1203.