

УДК 669.162.263.45:669.775

Ревенко О.В., Іващенко В.П., Ревенко О.О.

## ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ІСНУЮЧИХ ПОГЛЯДІВ ПРО ПОВОДЖЕННЯ СІРКИ В ДОМЕННІЙ ПЕЧІ

Презентовано аналітичне дослідження оригінального визначення стану термодинамічної рівноваги сірки між чавуном та шлаком у горні доменної печі, даного академіком М.О. Павловим, яке варто визнати максимально строгим, гранично точним і ємним в повній відповідності з теорією термодинамічної рівноваги Д.В. Гіббса.

Ключові слова: чавун, шлак, сірка, знесірчування, рівновага, доменна піч, горн.

In this article is presented analytical research of original definition of condition of thermodynamic equilibrium of sulphur between cast-iron and slag in a hearth of the blast furnace, which was given by the academician M.A. Pavlov and which it is necessary to recognize as much as possible strict, extremely exact and capacious and in full conformity with the theory of thermodynamic equilibrium of J.W. Gibbs.

Keywords: cast-iron, slag, sulphur, desulphuration, equilibrium, blast furnace, hearth.

Вступ. В одному з перших об'єктивних аналізів поведінки сірки в доменній печі академік М.А. Павлов [1] стверджує що «...при всяких умовах - температурі і складі шлаку - установлюється рівновага між концентраціями сірки в чавуні та шлаці, і, отже, досягається визначена ступінь знесірчування чавуну, яка відзеркалюється ваговим співвідношенням сірки, що перейшла в шлак з чавуну (так званий «коефіцієнт розподілу»). Але тому що абсолютна вагова кількість сірки, що перейшла в шлак, залежить при початковому процентному вмісті її в шлаці від ваги шлаку, то це свідчить, що ступінь знесірчування чавуну залежить і від співвідношення вагових кількостей шлаку та чавуну: чим, більше шлаку при всіх інших рівних умовах, тим більше сірки може бути ним виведено з печі і менше її перейде в чавун...» [1, с. 114].

Основна частина. Пануючі у даний час погляди стверджують про недосяжність термодинамічного рівноважного стану та перебування в ньому фізико-хімічних систем. При цьому про стан термодинамічної рівноваги фізико-хімічної системи вживають такі терміни, як «квазірівновага», «псевдорівновага» та інші. А.А. Жуховицький і Л.А. Шварцман, розглядаючи хімічну рівновагу як проблему фізичної хімії, зазначали, що існує безліч типових проблем фізичної хімії, серед яких можна виділити як основні: проблему хімічної рівноваги, основою якої є розрахунок максимально можливого виходу хімічної реакції як функції температури, тиску та інших параметрів [2, с.8]. К.А. Путілов, характеризуючи термодинамічну рівновагу, зазначив, що термодинамічний зміст поняття рівноважного стану знаходиться в деякому протиріччі з висновками статистики. Абстрагуючи, а саме ігноруючи наявність флуктуацій, у термодинаміці вважається, що тіло знаходиться в рівноважному стані, якщо всі ознаки, що його характеризують, та без впливу з зовні будь-яких процесів у всіх ділянках тіла будуть залишатися

незмінними як завгодно довго [3, с. 73].

Один із творців термодинаміки і статистичної механіки, американський фізик - теоретик Д.В. Гіббс (Josiah Willard Gibbs, 1839-1903), розглядаючи поведінку матеріальних систем, виділяв «рівновагу» лише в якості одного з можливих їхніх станів. При цьому для характеристики можливих станів матеріальних систем Д. В. Гіббс застосував такі термодинамічні критерії, як енергія, ентропія, робота та теплота. Д.В. Гіббс зазначив, що розуміння законів, керуючих поведінкою будь-якої матеріальної системи, надзвичайно спрощується, якщо розглядати енергію та ентропію системи в різних можливих для неї станах тому, що різниця значень енергії для будь-яких двох станів являє собою суму кількостей роботи і тепла, отриманих чи відданих системою при переході з одного стану в інший, а різниця ентропії є межею всіх можливих значень інтеграла  $\int dQ/t$  (де  $dQ$  позначає елемент тепла, отриманого від зовнішніх джерел, а  $t$  - температуру частини системи, що одержує це тепло). При цьому зміни енергії та ентропії характеризують всі найбільш істотні ефекти, що відбуваються в системі при переході з одного стану в інший [4, с. 61], [7, с. 108]. Продовжуючи далі, Д.В. Гіббс визначив наявність теоретичної ідеалізації розглянутої системи. Справа в тім, як зазначив Д.В. Гіббс, що за допомогою механічних і термодинамічних пристроїв, теоретично передбачуваних ідеальними, будь-який запас тепла і роботи може бути перетворений у будь-який інший, що не відрізняється від першого величиною суми роботи і тепла та значенням інтеграла [4, с. 61], [7, с. 108].

Характеризуючи застосовані термодинамічні критерії, Д.В. Гіббс визначив їхню значимість і відмінні риси стосовно до теорії рівноваги, а також кількісні характеристики умови рівноваги. При цьому зазначено, що енергія та ентропія мають

Ревенко Олександр Володимирович, к.т.н., с.н.с., НМетАУ, м. Кривий Ріг  
Іващенко Валерій Петрович, д.т.н., професор, проректор, НМетАУ, г. Дніпро  
Ревенко Ольга Олександрівна, магістр, НМетАУ, м. Дніпро

вирішальне значення не тільки при опису взаємодії системи з оточенням, але і те, що у випадку простих механічних систем (типу розглянутих у теоретичній механіці), для яких можливий тільки один вид впливу на зовнішні об'єкти, а саме механічної роботи, як функції, що висвітлює здатність системи до такої дії, яка відіграє саму істотну роль у теорії рівноваги, бо умовою рівноваги є вимога, щоб варіація цієї функції дорівнювала нулю [4, с. 61], [7, с. 108]. Д.В. Гіббс також підкреслив, що розглядає всі матеріальні системи як термодинамічні, бо в термодинамічних системах, якими у дійсності є всі матеріальні системи, існує можливість двох різних видів впливу на інші системи і тому критерій рівноваги виходить вже за допомогою двох функцій. При цьому наголошується, що цей критерій майже так само простий, як і у випадку механічних систем [4, с. 61], [7, с. 108]. Продовжуючи думку Д.В. Гіббса можливо з'ясувати, що найважливішою умовою термодинамічної рівноваги є дотримання вимоги, щоб варіації цих функцій дорівнювали нулю.

Ця обставина дозволяє розглядати наявність визначеного зв'язку сформульованої Д.В. Гіббсом умови рівноважного стану гетерогенної системи з законом Гесса. Академік Г.І. Гесс сформулював закон про те, що тепловий ефект хімічної реакції визначається тільки природою, а також станом вихідних речовин і продуктів реакції і не залежить від того, по якому шляху протікає даний процес і які проміжні речовини при цьому утворюються [2, с.26]. Виходячи з закону Гесса, можливо визначити, що будь-який шлях протікання будь-якого хімічного процесу для визначених речовин і їхніх продуктів, при тих же кількісних характеристиках термодинамічних параметрів є рівновірним і припустимим до розгляду, забезпечуючи, таким чином, плюралізм гіпотез і теоретичних рішень.

І.Г. Товаровский, характеризуючи поведінку сірки в доменній печі, зазначив, що для знесірчування чавуну в горні доменної печі потрібно при інших однакових умовах підвищити лужність шлаку. При цьому кожен наступний крок підвищення лужності менш ефективний з погляду

$$R_S = P_{(S)} / P_{[S]} = gM_{(S)} / (gM_{[S]}) = 0,01g(M)(S) / (0,01g[M][S]) = (M)(S) / ([M][S]) . \quad (6)$$

Величину відношення ваги шлаку ( $P$ ) до ваги чавуну  $[P]$  («відносна кількість шлаку» [1, с.114]) у даний час прийнято називати питомим виходом шлаку, що позначений символом ( $q$ ). Тоді

$$(q) = (P) / [P] = g(M) / (g[M]) = (M) / [M] , \quad (7)$$

та

$$R_S = (q)(S) / [S] . \quad (8)$$

Фізико-хімічний процес переходу сірки з чавуну в шлак можна представити рівнянням реакції:



знесірчування, чим попередній у зв'язку з наближенням системи до термодинамічної рівноваги, а також зниженням стійкості властивостей шлаку при змінах температури [5, с. 421].

В.Б. Охотский, вивчаючи рівновагу в системі «метал-шлак» доменного процесу, на підставі термодинамічних розрахунків прийшов до висновку про те, що перерозподіл сірки між металом і шлаком, мабуть, є близьким до рівноваги [6, с. 3].

Для характеристики рівноваги академік М.А. Павлов застосував наступні, пов'язані між собою, критерії: «ступінь знесірчування чавуну» і «коефіцієнт розділу». При цьому «ступінь знесірчування чавуну» розглядається як відношення «вагових кількостей сірки, що перейшли в шлак і чавун». Але відразу приведені уточнення, що «відношення вагових кількостей сірки, що перейшли в шлак і чавун» - це є так званий «коефіцієнт розділу». Якщо ввести наступні умовні позначки:  $[\Omega_S]$  - ступінь знесірчування чавуну;  $R_S$  - «коефіцієнт розділу»,  $[S]$  і  $(S)$  - концентрації сірки відповідно в чавуні і шлаці, %,  $[M]$  і  $(M)$  - маси відповідно чавуну і шлаку, кг,  $M_{[S]}$  і  $M_{(S)}$  - маси сірки відповідно в чавуні і шлаці, кг,  $g$  - прискорення вільного падіння,  $m/s^2$ , то тоді мають місце наступні співвідношення:

$$M_{[S]} = 0,01[M][S] , \quad (1)$$

та

$$M_{(S)} = 0,01(M)(S) . \quad (2)$$

Вага сірки відповідно в чавуні і шлаці складе:

$$P_{[S]} = gM_{[S]} , \quad (3)$$

та

$$P_{(S)} = gM_{(S)} . \quad (4)$$

Звідкіля отримано:

$$[\Omega_S] = P_{(S)} / (P_{(S)} + P_{[S]}) , \quad (5)$$

та

де  $[S]$  та  $(S)$  - символи сірки як хімічного елемента відповідно в чавуні і шлаці. Цей процес прийнято характеризувати термодинамічним коефіцієнтом розподілу сірки ( $L_S$ ), що припустимо представити в наступному вигляді:

$$L_S = (S) / [S] , \quad (10)$$

де  $[S]$  та  $(S)$  - концентрації сірки відповідно в чавуні і шлаці, %.

Відверто кажучи, розглянутий фізико-хімічний процес переходу сірки з чавуну в шлак варто визначати константою рівноваги:

$$K = a_{(S)} / a_{[S]} , \quad (11)$$

де  $a_{[S]}$ ,  $a_{(S)}$  - активності сірки відповідно в чавуні і шлаці. У загальному випадку активність ( $a_i$ ) по існуючому визначенню дорівнює:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (12)$$

де  $\gamma_i$  - коефіцієнт активності;  $x_i$  - концентрація речовини  $i$  визчена у мольній долі. При цьому:

$$x_i = n_i / \sum n_i, \quad (13)$$

де  $n_i$  - кількість речовини  $i$ , моль;  $\sum n_i$  - сумарна кількість речовин  $i$  у гомогенній фазі, моль. Маса речовини ( $M_i$ ) у гомогенній фазі визначається по формулі:

$$M_i = \mu_i n_i = \mu_i x_i \sum n_i, \text{ кг}, \quad (14)$$

де  $\mu_i$  - молекулярна (атомна) маса речовини  $i$ . Сумарна кількість речовин у гомогенній фазі складає:

$$\sum n_i = M_F / \mu_F, \quad (15)$$

де  $M_F$  - маса гомогенної фази, кг;  $\mu_F$  - молекулярна (атомна) маса гомогенної фази, г/моль (г/атом). При визначенні концентрації речовини  $i$  у відсотках по масі ( $C_i$ ) її маса в гомогенній фазі складає:

$$M_i = 0,01 C_i M_F. \quad (16)$$

З формул (14)-(16) отримано співвідношення:

$$x_i M_F \mu_i / \mu_F = 0,01 C_i M_F. \quad (17)$$

З формули (17) між концентраціями речовини  $i$  в мольних частках і у відсотках по масі має місце наступне співвідношення:

$$x_i = 0,01 C_i \mu_F / \mu_i. \quad (18)$$

Тоді формулу (12) можна перетворити до наступного виду:

$$a_i = 0,01 \gamma_i C_i \mu_F / \mu_i. \quad (19)$$

На підставі формули (19) рівняння (11) перетвориться до вигляду:

$$K = \gamma_{(S)}(S)(\mu) / (\gamma_{[S]}[S][\mu]), \quad (20)$$

де  $\gamma_{[S]}$  і  $\gamma_{(S)}$  - коефіцієнти активності сірки відповідно в чавуні і шлаці;  $[\mu]$  і  $(\mu)$  - молекулярні (атомні) маси відповідно чавуну і шлаку. Якщо ввести наступну величину:

$$k_S = \gamma_{(S)}(\mu) / (\gamma_{[S]}[\mu]), \quad (21)$$

то з урахуванням формули (10) рівняння (20) перетвориться до виду:

$$K = k_S L_S. \quad (22)$$

Звідки отримано, що:

$$L_S = K / k_S. \quad (23)$$

Повертаючись до критерію «коефіцієнт розділу» можливо констатувати, що:

$$R_S = (q)(S)/[S] = (q)L_S = (q)K / k_S. \quad (24)$$

Таким чином, припустимо стверджувати, що академік М.А. Павлов розглядав рівновагу між концентраціями сірки в чавуні та шлаці як термодинамічну рівновагу. Слід також зазначити вражаючу переконаність академіка М.А. Павлова в реальній досяжності при «всїх умовах - температурі і складі шлаку» [1, с. 114] стану рівноваги, що встановлюється між концентраціями сірки в чавуні і шлаці. При цьому допустимо зробити акцент на тому, що при оцінці параметрів рівноваги варто залучати до розгляду тільки ті чавун і шлак, що перебувають у безпосередньому контакті в той самий момент часу між суміжними випусками продуктів конкретної плавки, а не усереднені кількісні значення складів чавуну та шлаку по різних випусках за добу чи інший звітний період, а також для різних доменних печей у різні періоди.

Для характеристики умов розглянутої термодинамічної системи академік М.А. Павлов обрав такі фактори як склад шлаку і температура, а не склад чавуну, що перебуває в контакті з цим шлаком. Але, далі при характеристиці умов у доменних печах академік М.А. Павлов, оцінюючи значимість технологічних факторів, зазначає істотний вплив на «ступінь знесірчування чавуну» також «температури горна»: «...потрібно сказати, що в коксових доменних печах і при найменшій відносній кількості шлаку (0,35 - 0,40) може досягатися одержання достатньо чистого чавуну, але залежність ступеню знесірчування чавуну від температури горна і складу шлаку віддзеркалюється до такого ступеню різко, що доменний технік навіть по зовнішньому вигляду чавуну та шлаку, що спостерігається при їхньому випуску, може вказати вузькі межі для вмісту сірки в чавуні...» [1, с. 114]. Виходячи з приведеної цитати, можливо визначити, що академік М.А. Павлов робить розрізнення між поняттями «температура шлаку» і «температура горна». Так, температура шлаку, як і чавуну, може бути визначена під час випуску продуктів плавки. У той же час залежність величини  $[\Omega_S]$ : «.. від температури горна і складу шлаку виражається до такого ступеню різко...» [1, с. 114] - свідчить про істотну роль горну як реакційного простору та його теплового стану. Крім того, дану фразу варто розглядати як уточнення, що академік М.А. Павлов в усіх випадках, вживаючи термін «температура» пов'язує його не зі шлаком і чавуном, а тільки з горном. При цьому також є наявною констатація високого професійного рівня технологічного персоналу доменної печі, яка полягає в тому, що: «...доменний технік навіть по зовнішньому вигляду чавуну і шлаку, що спостерігається при їхньому випуску, може вказати вузькі межі для вмісту сірки в чавуні...» [1, с. 114]. Це дозволяє визнати, що, виходячи з розглянутого концептуального взаємозв'язку між температурою горна, складом

шлаку,  $[\Omega_S]$  та  $[S]$  можливо виконати теоретичну оцінку теплового стану горна на підставі даних про склад шлаку,  $[\Omega_S]$  і  $[S]$ .

Розглядаючи прискіпливіше поняття «ступінь знесірчування чавуну» можливо переконатися, що воно по своєму фізичному змісту фактично характеризує сіркооглиняльну здатність шлаку та її використання. Дійсно, рівноважний коефіцієнт розподілу сірки між чавуном і шлаком ( $L_S$ ) у формулі (24), отриманої для критерію «коефіцієнт розділу», характеризує гранично досяжне потенційне значення співвідношення рушійних сил термодинамічної системи «чавун - шлак». При цьому рушійними силами в розглянутій системі виступають такі величини, як модуль різниці між фактичною  $[S]_F$  і рівноважною  $[S]$  концентраціями сірки в чавуні:

$$\Delta[S] = |[S]_F - [S]|, \quad (25)$$

і модуль різниці між фактичною  $(S)_F$  і рівноважною  $(S)$  концентраціями сірки в шлаці:

$$\Delta(S) = |(S)_F - (S)|. \quad (26)$$

Не складно з'ясувати, що потенціал системи вичерпується при нульових значеннях

рушійних сил процесу. Даний стан відповідає моменту досягнення фактичними концентраціями сірки в чавуні і шлаці рівноважних значень. Цей висновок відповідає змісту приведеної вище цитати Д.В. Гіббса «...функція, що відображує здатність системи до... дії, відіграє саму істотну роль у теорії рівноваги й умовою рівноваги є вимога, щоб варіація цієї функції дорівнювала нулю».

Звертаючи увагу на особливості формулювання ствердження про встановлення рівноваги «... між концентраціями сірки в чавуні і шлаці ... », не складно помітити, що академік М.А. Павлов мав на увазі не рівність між чисельними значеннями концентрацій сірки в чавуні і шлаці, але, насамперед, рівність між чисельними значеннями фактичних і рівноважних концентрацій сірки окремо для чавуну (25) і окремо для шлаку (26).

Далі можливо пересвідчитися у відображенні академіком М.А. Павловим наявності залежності перехідної в шлак «абсолютної кількості сірки», при «даному її процентному вмісті в шлаці», від «ваги шлаку». Очевидно, що в цьому випадку розглядається взаємозв'язок, який можливо представити у наступному вигляді:

$$P_{(S)} = f_{(S)F}((P)), \quad (27)$$

де  $f_{(S)F}$  - умовне позначення виду функціонального взаємозв'язку при даній фактичній концентрації  $(S)_F$  сірки в шлаці між  $P_{(S)}$  і  $(P)$ . Тут необхідно уточнити, що фразу академіка М.А. Павлова «...при даному

процентному вмісті...» імовірно, варто трактувати як відоме і конкретне, а не абстрактне чисельне значення концентрації сірки. Крім того, фразу «Але тому що абсолютна кількість сірки, що перейшла в шлак, залежить при даному процентному вмісті її в шлаці від ваги шлаку ...» можливо сприймати як свідчення, що розглянутий взаємозв'язок, представлений тут у вигляді (27), є доведеним фактом. З цього факту логічним наслідком стає ствердження про наявність також і взаємозв'язку між критерієм «ступінь знесірчування чавуну»  $[\Omega_S]$  і питомим виходом шлаку  $(q)$ . Цей взаємозв'язок можливий у вигляді:

$$[\Omega_S] = f_{[S]}(q), \quad (28)$$

де  $f_{[S]}$  - умовне позначення виду

функціонального взаємозв'язку між  $[\Omega_S]$  і  $(q)$ .

Формула (28) узгоджується з фразою про те, що «...ступінь знесірчування чавуну залежить і від відношення ваги шлаку до ваги чавуну: чим, більше шлаку (при всіх інших рівних), тим більше сірки може бути їм виведено з печі і менше її перейде в чавун». Розглядаючи останню фразу і фізичний зміст величини питомого виходу шлаку (7) неважко помітити, що  $(q)$  характеризує «ємнісні» властивості шлаку як «хімічного простору», його «обсяг» і «місткість». Але, для визначення чисельного значення «коефіцієнта розділу» варто мати на увазі наступну обставину, а саме, необхідно знати чисельні значення рівноважних концентрацій сірки в чавуні та шлаці.

Зазначена вище цитата А. А. Жуховицького і Л. А. Шварцмана свідчить, що чисельні

значення рівноважних концентрацій є розрахунковими величинами гіпотетичного стану рівноваги термодинамічної системи по Д. В. Гіббсу. З огляду на це дозволено припущення, що академік М.А. Павлов розглядав фактичні концентрації сірки в чавуні і шлаці як рівноважні значення на основі прийняття гіпотези про досягнення процесом знесірчування чавуну в горні доменної печі рівноважного стану. Таке принципове рішення (теоретична ітерація) звільняє від необхідності проведення відповідних розрахунків параметрів рівноважного стану.

Виходячи з викладеного вище, можливим стає припущення, що основними функціями, варіація яких розглядається академіком М.А. Павловим, є концентрації сірки в чавуні і шлаці згідно з формулами (25) і (26). Крім того, при досягненні величинами  $\Delta[S]$  і  $\Delta(S)$  нульових значень стає припустимим наступне співвідношення:

$$\Delta[S] = \Delta(S), \quad (29)$$

яке відповідає досягненню стану рівноваги «між концентраціями сірки в чавуні і шлаці». Таким чином, це дозволяє стверджувати, що уявлення академіка М. А. Павлова про рівновагу сірки в горні доменної печі знаходяться в повній відповідності з

теорією термодинамічної рівноваги Д.В. Гіббса. При цьому необхідно зазначити також і те, що академік М. А. Павлов, характеризуючи критерій досягнення термодинамічної рівноваги сірки в горні доменної печі застосував не енергію, ентропію, роботу та теплоту, а лише звичайні концентрації вмісту сірки в чавуні та шлаці.

Наведені академіком М.А. Павловим дані свідчать що, застосовуючи величину  $R_S$  («коефіцієнт поділу») можливо забезпечити виплавку чавуну з низьким вмістом сірки: «Звичайно при роботі на коксі близько 3-6 % усієї сірки переходять у чавун; виходить, що коефіцієнт поділу лежить у межах 32-15, що цілком забезпечує одержання малосірчастого переробного чавуну на коксі, навіть у такому ступені забрудненому сіркою, як кокс Донецького басейну» [1, с. 114]. При цьому лунає також попередження, яке, мабуть, не пов'язане з  $R_S$ : «Але цей результат досягається не дарма: витрати тепла ... і пального, при виплавці чавуну на сірчастому коксі вище, ніж на більш чистому у відношенні сірки паливі; також тривала робота на дуже трудноплавких вапняних шлаках сама по собі не могла вважатися нормальною і викликала

розлад ходу плавки; нарешті, вона супроводжувалася одержанням деякої кількості знеціненого високим вмістом сірки продукту, отриманого внаслідок тимчасового охолодження горна; не знаходячи собі збуту, такий чавун переплавлявся в доменних печах при нормальному ході» [1, с. 114].

Висновки. Таким чином, оригінальне визначення стану рівноваги сірки між чавуном і шлаком у горні доменної печі, дане академіком М.А. Павловим, варто визнати максимально строгим, гранично точним і ємним, у відповідності уявленням Д.В. Гіббса про термодинамічну рівновагу, а такі критерії, як «ступінь знесірчування чавуну» і «коефіцієнт розділу» безпідставно вийшли з застосування. Крім того, допустимість припущення про прийняття академіком М.А. Павловим фактичних концентрацій сірки в чавуні і шлаці як рівноважних значень на основі гіпотези про досягнення процесом знесірчування чавуну в горні доменної печі рівноважного стану, дозволяє розцінювати ствердження про те, що: «При всяких умовах - температурі і складі шлаку - встановлюється рівновага між концентраціями сірки в чавуні і шлаці...» в якості постулату академіка М. А. Павлова.

#### Бібліографічний список

1. Павлов М.А. Металлургия чугуна: Учебник для металлургических вузов, 5 – тое изд., Ч.2. Доменный процесс.- М.: Металлургиздат, 1945. – 492 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов, 4-ое изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987.- 688 с.
3. Путилов К. А. Термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 376 с.
4. Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая механика.- М.: Наука, 1982.- 584 с.
5. Товаровский И.Г. Принципы функционирования доменной плавки и альтернативы развития технологии // В сборнике трудов «Познание процессов доменной плавки. Коллективный труд».- Днепропетровск: Пороги, 2006.- 439 с.
6. Охотский В.Б. О равновесии в системе металл-шлак доменного процесса // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 1994. - №4. - с.1-3.
7. Gibbs J. Willard. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances // Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. - Volume III.- New Haven: Published by the Academy, 1874 to 1878.- P. 108 - 524.

Стаття поступила: 18.09.18