

# Temperaturna ovisnost rastvorljivosti ugljika u troskama

UDK: 669.189:669.587.6  
ASM/SLA: D5a, D114

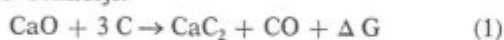
Dragica Šević, D. Čurcija

Rastvorljivost ugljika u troskama u obliku kalcijeva karbida izražena je matematički u temperaturnom intervalu od 1773 K do 1873 K, i parcijalnom pritisku CO, od  $p_{CO} = 101,325$  kPa.

Vežanje ugljika u kalcijev karbid preko reakcije sa kalcijevim oksidom, kako je pokazano u radu, ovisi o aktivitetu CaO, bazicitetu troske i temperaturi. Usporedba izvedene jednadžbe s eksperimentom dala je dobre rezultate.

## UVOD

U redukcijском periodu topljenja čelika, pri višim vrijednostima baziciteta troske moguće su reakcije stvaranja karbida, prvenstveno karbida kalcija po reakciji:



U radu [1] detaljno je analizirana promijena termodinamičkog potencijala reakcije (1) koja je omogućila da se konstanta ravnoteže te reakcije izrazi u funkciji aktiviteta CaO i baziciteta troske:

$$\log K_p^\ominus = \log \left[ \frac{26,106 a_{\text{CaO}}^\ominus}{(0,755 B - 0,04)^3} - 0,96 \right] \quad (2)$$

Ova konstanta ravnoteže određena je na temperaturi 1873 K i pritisku 101,325 kPa. Cilj ovoga rada je da se odredi rastvorljivost ugljika po reakciji (1) u temperaturnom intervalu od 1773 K do 1873 K, jer se u literaturi uglavnom u tome temperaturnom području mogu naći vrijednosti za aktivitete CaO.

## TEMPERATURNA OVISNOST RASTVORLJIVOSTI UGLJIKA U TROSKAMA U OBLIKU CaC<sub>2</sub>

U radu [2] je izvedena sledeća formula za računanje stvorljivosti ugljika po reakciji (1):

$$[\% \text{C}] = \frac{24 n_{\text{CaO}}}{(K_p + 1)} = \frac{24 n_{\text{CaO}}^*}{(K_p + 1)} a_{\text{CaO}} \quad (3)$$

Znajući konstantu ravnoteže reakcije (1) na temperaturi 1873 K, može se odrediti konstanta na bilo kojoj temperaturi koristeći poznatu Hoffovu jednadžbu:

$$\log K_p^T - \log K_p^\ominus = - \frac{\Delta H (T - 1873)}{19,151 \cdot T \cdot 1873} \quad (4)$$

gdje je  $\Delta H$  definirana termodinamičkim potencijalom po [2]:

$$\Delta G = 431\,158 - 204,7 T \text{ [J]} \quad (5)$$

Za izraz (3) potrebno je još poznavati zasićenje aktiviteta CaO u sistemu CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koje prema [3] na pojedinim temperaturama iznosi:

T	zasićenje CaO	$n_{\text{CaO}}^*$
1873 K	61 %	1,089
1823 K	60 %	1,071
1773 K	59,5 %	1,063

Razvijajući izraz (3) po prirodnom logaritmu i uvrštavajući izraze (4) (5) i (6) dobiva se:

$$\begin{aligned} 1873 \\ \ln [\% \text{C}] &= \ln 26,106 + \ln a_{\text{CaO}} - \ln (1 + K_p^\ominus) \\ 1823 \\ \ln [\% \text{C}] &= \ln 25,678 + \ln a_{\text{CaO}} - \\ &\quad - \ln (1 + 2,136 K_p^\ominus) \end{aligned} \quad (7)$$

$$1773 \\ \ln [\% \text{C}] = \ln 25,464 + \ln a_{\text{CaO}} - (1 + 4,764 K_p^\ominus)$$

Razvijajući izraze na desnoj strani u (7) u Taylorov red u okolišu točke  $K_p^\ominus$  koja slijedi iz (5) dobiva se za  $T = 1873$  K,

$$\begin{aligned} \ln (1 + K_p^\ominus) &= 3,091 + 4,545 \cdot 10^{-2} (K_p^\ominus - 21) - \\ &\quad - \frac{2,066 \cdot 10^{-3}}{2} (K_p^\ominus - 21)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Analogno su razvijeni i drugi izrazi pa u konačnom obliku jednadžbe (7) mogu se pisati:

$$\begin{aligned} 1873 \\ \ln [\% \text{C}] &= 1,581 + \ln a_{\text{CaO}} - 8,884 \cdot 10^{-2} K_p^\ominus + \\ &\quad + 1,033 \cdot 10^{-3} (K_p^\ominus)^2 \\ 1823 \\ \ln [\% \text{C}] &= 0,128 + \ln a_{\text{CaO}} - 4,283 \cdot 10^{-2} K_p^\ominus + \\ &\quad + 2,316 \cdot 10^{-4} (K_p^\ominus)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$1773 \\ \ln [\% \text{C}] = -1,455 + \ln a_{\text{CaO}} - 1,955 \cdot 10^{-2} K_p^\ominus + 4,786 \cdot 10^{-5} (K_p^\ominus)^2$$

Predstavljajući formule (9) u općem obliku:

$$\begin{aligned} T \\ \ln [\% \text{C}] &= A(T) + \ln a_{\text{CaO}} - B(T) K_p^\ominus + \\ &\quad + C(T) (K_p^\ominus)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

analizom se došlo do zaključka da se koeficijenti  $A(T)$  u funkciji temperature mogu izraziti linearnom korelacijom u sistemu:  $[(1/T) 10^3; A(T)]$ .

Pripadna jednadba uz koeficijent korelacije  $r = -0,9999362$  glasi:

$$A(T) = -\frac{100\,879}{T} + 55,450 \quad (11)$$

Za koeficijente  $B(T)$  i  $C(T)$  u funkciji temperature linearna korelacija ne zadovoljava.

Zato je za koeficijente  $B(T)$  i  $C(T)$  primljena Newtonova interpolaciona formula u prvoj aproksimaciji, koja razvijena poprima oblik:

$$B(T) = -8,884 \cdot 10^{-2} - 4,601 \cdot 10^{-2} \frac{(T-1873)}{50} - \frac{2,273 \cdot 10^{-2} (T-1873)(T-1823)}{2(50)^2} \quad (12)$$

$$C(T) = 1,033 \cdot 10^{-3} + 8,014 \cdot 10^{-4} \frac{(T-1873)}{50} - \frac{6,1766 \cdot 10^{-4} (T-1873)(T-1823)}{2(50)^2} \quad (13)$$

Uvrštavajući u (10) izraze (11), (12) i (13) i nakon uređenja dobiva se formula koja daje temperaturnu ovisnost rastvorenog ugljika u troskama u obliku kalcijeva karbida:

$$\begin{aligned} \ln [\% C] = & -\frac{100\,879}{T} + 55,450 + \ln a_{CaO} + \\ & + (-13,8875 + 1,5882 \cdot 10^{-2} T - 4,546 \cdot 10^{-6} T^2) K_p^\ominus + \\ & + (3,9279 \cdot 10^{-1} - 4,4054 \cdot 10^{-4} T + \\ & + 1,2353 \cdot 10^{-7} T^2) (K_p^\ominus)^2 \quad (14) \end{aligned}$$

Gdje je  $K_p^\ominus$  definiran izrazom (2). Bazicitet troske dat je u težinskim postotcima a definiran je kao:  $B = \% CaO / (\% SiO_2 + \% Al_2O_3)$ .

Stavljajući u (14)  $K_p^\ominus = 21,446$  koja slijedi iz (5) dobiva se izraz (14) u prvoj aproksimaciji:

$$\ln [\% C] = -\frac{100\,879}{T} - 61,690 + \ln a_{CaO} + 1,379 \cdot 10^{-1} T - 4,067 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (15)$$

U tablici 1. data je usporedba između formula (14) i (15) za troske različitog sastava, u odnosu na eksperimentalne rezultate /4/.

Formula (15) kao aproksimativni izraz jednadbe (14) daje dobre rezultate za temperature 1873 K i 1823 K ali za niske sadržaje  $SiO_2$ . Međutim na temperaturi 1873 K i pri sadržaju  $SiO_2$  od 28 % formula (15) čini veliku grešku. To se može objasniti činjenicom da u formuli (15) nema utjecaja baziciteta troske a time i posredno sadržaja  $SiO_2$ . Formula (15) uzima u obzir samo temperaturu i aktivitet  $CaO$  u sistemu  $CaO - Al_2O_3$ , te konstantu ravnoteže po izrazu (5).

Sa druge strane formula (14) daje točnije rezultate jer u odnosu na izraz (15) uzima u obzir utjecaj baziciteta troske definiran preko konstante ravnoteže u jednadbi (2). Riješenja jednadbe trokomponentnog sistema  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Tada je aktivitet  $CaO$  0,045 umjesto 0,05 u dvokomponentnom sistemu  $CaO - Al_2O_3$ . Time jednadba

Tablica 1: Usporedba formula (14) i (15) i eksperimenta (4) u određivanju rastvorljivosti ugljika u troskama u obliku  $CaC_2$ .

Table 1: Comparison between the Equations (14) and (15), and the Experiment (4) in Determining the Carbon Solubility in Slags in Form of  $CaC_2$ .

Temperatura	Sastav troske u tež. %	$a_{CaO}$	[% C] eksp. u tež. %	[% C] po (14)	[% C] po (15)	Aproksimac. Trećeg reda
1873 K	33,32 CaO 28,0 SiO <sub>2</sub> 38,68 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,036	0,040	0,053	0,037
1873 K	39,65 CaO 0,12 SiO <sub>2</sub> 60,23 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,125	0,120	0,100	0,133	0,100
1823 K	49,46 CaO 0,24 SiO <sub>2</sub> 50,30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,340	0,150	0,151	0,154	0,151

(14) daje rastvorljivost ugljika do 0,037 umjesto ranijeg od 0,040. Time je eksperimentalni rezultat gotovo potvrđen.

Prema iznešenoj usporedbi izraz (15) možemo uspješno koristiti za male sadržaje  $SiO_2$  u troskama (do 5 %). Izraz (14) koji je precizniji, možemo uspješno koristiti do 20 %  $SiO_2$  u troskama. Naime taj sadržaj  $SiO_2$  još nije u stanju da direktnije utječe na aktivitet  $CaO$ , koji se može uzimati iz sistema  $CaO - Al_2O_3$ . Za veće sadržaje  $SiO_2$  aktivitet  $CaO$  treba se očitavati iz trokomponentnog sistema  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

Jednadba (14) izvedena je za temperaturni interval od 1773 K do 1873 K, ali uz mogućnost ekstrapolacije može se primijeniti i od 1753 K do 1893 K pri čemu je potrebno poznavati aktivite  $CaO$  na tim temperaturama. Ona je ujedno funkcija triju parametara: temperature, aktivite  $CaO$  i baziciteta troske. Može se ispitati da li u ovome temperaturnom području postoje vezani ekstremi među ovim parametrima.

Izražavajući rastvoreni ugljik eksplicitno iz (14) i derivirajući po temperaturi može se dobiti relacija za vezani ekstrem između temperature i konstante ravnoteže:

$$\begin{aligned} & 100\,879 + [1,5882 \cdot 10^{-2} (K_p^\ominus)^2 - \\ & - 4,4054 \cdot 10^{-4} (K_p^\ominus)^2] T^2 + [2,4706 \cdot 10^{-7} (K_p^\ominus)^2 - \\ & - 9,092 \cdot 10^{-6} (K_p^\ominus)^2] T^3 = 0 \quad (16) \end{aligned}$$

Da bi riješenje ove kubne jednadbe bilo pozitivno po temperaturi trebaju biti zadovoljene slijedeće nejednadbe:

$$1,5882 \cdot 10^{-2} (K_p^\ominus)^2 - 4,4054 \cdot 10^{-4} (K_p^\ominus)^2 < 0 \quad (17)$$

$$2,4706 \cdot 10^{-7} (K_p^\ominus)^2 - 9,092 \cdot 10^{-6} (K_p^\ominus)^2 < 0 \quad (18)$$

Riješenje nejednadžbe (17) je  $K_p^\ominus > 36,1$  dok je riješenje (18)  $K_p^\ominus < 36,8$ . Unija ovih riješenja

ležala bi u izuzetno širokom intervalu, dakle presijek bi bio u intervalu (36,1 — 36,8). Zato je bolje u uvjetnu jednadžbu uvrstiti konkretnu temperaturu i tražiti vezani ekstrem po  $K_p^\ominus$ .

Uvrštavajući u (16)  $T = 1873$  K slijedi kvadratna jednadžba  $100\,879 - 4025 K_p^\ominus + 77 (K_p^\ominus)^2 = 0$  koja ima konjugirano kompleksna rješenja  $K_p^\ominus = 25,8(1 + i)$ . Ono što je bitno, to je da u području svoje primjene izraz (14) nema ekstrema. Međutim to ne znači da se vezani ekstrem ne može pojaviti nekom drugom temperaturnom području.

## ZAKLJUČAK

U radu je izvedena formula za računanje rastvorljivosti ugljika u troskama različitog sastava za temperaturni interval od 1773 K do 1873 K. Pri tome se mogu koristiti aproksimacije: prvoga, drugoga i trećega reda, a koja aproksimacija će se kada upotrebiti daje sledeća shema:

Sadržaj $\text{SiO}_2$	Aproksimacija	Uzima u obzir
u tež. % $\text{SiO}_2 < 5\%$	Prvoga reda	Jednadžba (15) i aktivitet CaO u sistemu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$
$5\% < \text{SiO}_2 < 20\%$	Drugoga reda	Jednadžba (14) i aktivitet CaO u sistemu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2 > 20\%$	Trećega reda	Jednadžba (14) i aktivitet CaO u sistemu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

U radu su date primjene izvedene jednadžbe (tablica 1.) u odnosu na eksperimentalne rezultate gdje je potvrđeno dobro slaganje eksperimenta i teorije.

Sto se tiče vezanih ekstrema jednadžbe (14) dobiven je izraz (16) koji može dati pozitivna rješenja po temperaturi samo u slučaju da je zadovoljena bar jedna od nejednadžbi (17) ili (18). Po rješenjima nejednadžbi koeficijenti uz  $T^2$  i  $T^3$  ne mogu biti istovremeno obadva negativna. Naime dok je jedan koeficijent negativan drugi je pozitivan i obratno. Za slučaj  $K_p^\ominus \cong 36$  koeficijenti postaju jednaki nuli uz  $T^2$  i  $T^3$  a eventualni uski presijek rješenja nejednadžbi u uskom intervalu (36,1 — 36,8)  $K_p^\ominus$  je »lažno« rješenje koje se javlja kao posljedica razvoja u Taylorov red i Newtonove interpolacione formule.

Uvrštavajući u (16) vrijednost  $K_p^\ominus = 29,596$  a to je konstanta ravnoteže reakcije (1) za slijedeći sastav troske 49,46 % CaO, 0,24 %  $\text{SiO}_2$  i 50,30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $T = 1873$  K dobiva se:

$$100\,879 + 7,997 \cdot 10^{-2} T^2 - 5,035 \cdot 10^{-5} T^3 = 0 \quad (19)$$

Rješenja kubne jednadžbe su:  $T_1 = 2060$  K,  $T_2 = -22$  K i  $T_3 = -450$  K. Vidimo da je samo prvo rješenje blisko intervalu (1773 — 1873) K a da ostala dva rješenja nemaju ni fizičkog značenja.

Ovdje treba napomenuti da bi eventualno rješenje jednadžbe (16) koje bi ležalo u intervalu (1773 — 1873) K značilo postojanje nekog relativnog maksimuma koji sa stanovišta prakse vjerovatno ne bi imao većega značenja. Naime sa porastom temperature vrlo brzo raste rastvorljivost ugljika i teško je vjerovati da bi za isti bazicitet troske rastvorljivost bila recimo veća na  $T = 1823$  K od rastvorljivosti na temperaturama 1873 K ili 1900 K.

## Literatura

1. D. Sević, D. Čurčija, *Železarski Zbornik*, 16 (1982) N° 3.
2. Čujko N. M., *Izvestija Černaja metalurgija* (1977) N° 7.
3. Eliot, Glejzer, Ramakrišina, *Termohimija staleplavilnih procesov*, Metalurgija, Moskva 1969, s. 194i 197.
4. Ponomarenko A. G., Kozlov Ju. E., *Izvestija ANSSSR Metali* (1974) N° 5.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wird eine Gleichung ausgeführt welche die Ausrechnung der Löslichkeit von Kohlenstoff in Schlacken in Form von Kalziumkarbid für den Temperaturbereich von 1773 K bis 1873 K und einem Druck von 101,325 k Pa ermöglicht. Die Gleichung wird im Text unter Nr (14) dargestellt.

Der gelöste Kohlenstoff wird in Gewichtsprozenten wiedergegeben, die Konstante  $K_p^\ominus$  wird für die Temperatur 1873 K angegeben:

$$K_p^\ominus = \left[ \frac{26.106 a_{CaO}^\ominus}{(0.755 B - 0.04)^2} - 0.96 \right]$$

in der Gleichung bedeutet:

$B = (\% \text{ CaO}) / (\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3)$  — Schlackenbasizität  $a_{CaO}^\ominus$  ist die CaO Aktivität im System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  für die Schlacken mit einem  $\text{SiO}_2$  gehalt höher als 20 %. Die ausgeführte Gleichung hat im Vergleich, zu den Experimentellen Werten gute Ergebnisse gegeben.

## SUMMARY

The equation was deduced which enables the calculation of carbon solubility in slags in form of calcium carbide for the temperature region between 1773 K and 1873 K, and the pressure  $p_{CO} = 101.325$  kPa. The dissolved carbon is given in weight percents, and the constant  $K_p^\ominus$  is defined as ( $T = 1873$  K):

$$K_p^\ominus = \left[ \frac{26.106 a_{CaO}^\ominus}{(0.755 B - 0.04)^2} - 0.96 \right]$$

where  $B = (\% \text{ CaO}) / (\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3)$ , i. e. slag basicity, while  $a_{CaO}^\ominus$  is the CaO activity in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system for slags with less than 20 %  $\text{SiO}_2$ , or CaO activity in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system for slags with over 20 %  $\text{SiO}_2$ . The deduced equation (14) gave good agreement with the experimental results.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выведено уравнение, которое позволяет вычислить растворимость углерода в шлаках в форме карбида кальция для температурного интервала от 1773 K до 1873 K и давление  $P_{CO} = 101,325$  кПа по уравнению (14) в тексте.

Растворимый углерод приведен в весовых процентах, а константа  $K_p^\ominus$ , определена в виде: ( $T = 1873$  K)

$$K_p^\ominus = \left[ \frac{26,106 a_{CaO}^\ominus}{(0,755 B - 0,04)^2} - 0,96 \right]$$

при  $B = (\% \text{ CaO}) / (\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3)$ , основность шлака, между тем как  $a_{CaO}^\ominus$  означает активность CaO в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  для шлаков в содержании менее чем 20 %  $\text{SiO}_2$  относительно активность в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для шлаков в содержании  $\text{SiO}_2$  над 20 %.

Выведенное уравнение в отношении на экспериментальные данные дало хорошие результаты.