

O rastvorljivosti ugljika u troskama

UDK: 669.189 : 669.587.6

ASM/SLA: D 5 a, D 11 n

Dragica Šević
Dušan Čurčija

UVOD

U redukcijском periodu topljenja čelika pri dezoksidaciji troske ugljikom, dolazi do vraćanja (1) u početno stanje oksida Fe, Si, Ca i drugih. Poznato je da redukcijска sposobnost C raste sa porastom temperature. Pri visokom bazicitetu troske kada je sadržaj SiO₂ malen, zbog malog značenja aktiviteta SiO₂ (na T = 1873 K i 42 % SiO₂, a_{SiO₂} < 0,1 u sistemu CaO-SiO₂) ne teče proces redukcije Si sa C, već teče proces stvaranja karbida Ca, Mg i drugih.

Na ovu mogućnost upozorio je Oelsen sa suradnicima (2, 3, 4) kada je korištenjem grafitne mješalice stvorio nakupine disperzne faze C u troski. Takva pojava promatrana je u radu (5) pa uslove visokopećne troske. Proučavajući rastvaranje N u troskama autori (6) izvode zaključak da postoji neposredna veza između fizičko-kemijskih svojstava troske i stupnja oksidacijsko-redukcijskog potencijala sredine čak i u tome slučaju kada se sastav troske praktično i ne mijenja.

U radu (7) eksperimentalno je proučavan utjecaj sastava troske i temperature na rastvaranje C u oksidacijskim i redukcijским uvjetima. Izveden je zaključak da u redukcijским uvjetima (p_{O₂} < 10⁻¹⁰ atm) rastvorljivost C u troski ne zavisi od p_{O₂} a u oksidacijskim raste proporcionalno sa p_{O₂}. U redukcijским uvjetima rastvorljivost se povećava sa temperaturom a u oksidacijskim, praktično ne ovisi o temperaturi. Nadalje se rastvorljivost C povećava sa porastom baziciteta troske B.

RASTVORLJIVOST C U REDUKCIJSKIM USLOVIMA I TERMODINAMIČKI POTENCIJAL STVARANJA CaC₂

Rastvorljivost C u redukcijским uslovima vezana je sa stvaranjem karbida, prvenstveno karbida Ca po reakciji:



Posebnu teškoću predstavlja određivanje termodinamičkog potencijala reakcije (1). Po radu (8) termodinamički potencijal je:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{CaC}_2} + \Delta G_{\text{CO}} - \Delta G_{\text{CaO}} \quad (2)$$

Sumirajući vrijednosti za ΔG po (8) se dobiva:
 $\Delta G = 108\,800 - 51,28 T \quad (3)$

Eksperimentalni rezultat za reakciju (1) prema 9) iznosi:

$$\Delta G = 93\,000 - 52,0 T \quad (4)$$

U radu (1) navodi se slijedeća vrijednost:

$$\Delta G = 103\,000 - 48,9 T \quad (5)$$

Uvrštavajući T = 1873 K u formule (3), (4) i (5) dobiva se:

$$\Delta G = 12\,753 \text{ cal} = 53\,384 \text{ J}$$

$$\Delta G = -4\,396 \text{ cal} = -18\,402 \text{ J} \quad (6)$$

$$\Delta G = 11\,410 \text{ cal} = 47\,762 \text{ J} \quad (6)$$

Vidljivo je neslaganje između pojedinih autora za T = 1873 K. Za računanje rastvorljivosti C po jednađbi (5) u radu (1) predložen je metod, od kojega iznosimo najbitnije karakteristike. Da bi znali prelaz C u troske različitog sastava neophodno je znati konstantu ravnoteže reakcije (1).

Pri tome se polazi od pretpostavke da su aktivne koncentracije a_{CaO} i a_{CaC₂} u troski proporcionalne molarnim udjelima n_{CaO} i n_{CaC₂}, pa je tada:

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaC}_2}} \cdot \frac{a_{\text{C}}^3}{p_{\text{CO}}} = \frac{n_{\text{CaO}}}{n_{\text{CaC}_2}} \quad (7)$$

Pri tome je uzeto da je a_C = 1 i p_{CO} = latm. Proračun n_{CaO} izvodi se na bazi dijagrama aktiviteta u sistemu CaO — Al₂O₃ po (10):

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CaO}}^* a_{\text{CaO}}$$

Na temperaturi T = 1873 K zasićenje CaO iznosi 61 % pa je:

$$n_{\text{CaO}}^* = 61/56 = 1.089$$

odatle je:

$$n_{\text{CaO}} = 1,089 a_{\text{CaO}} \quad (8)$$

$$n_{\text{CaC}_2} = n_{\text{CaO}} / (K_p + 1)$$

$$\log K_p = \Delta G / 4,575 T$$

$$[\%C] = 24 n_{\text{CaC}_2} = 24 n_{\text{CaO}} / (K_p + 1) \quad (9)$$

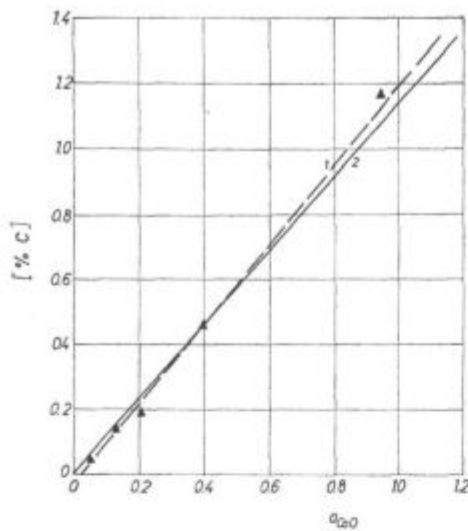
Po jednađbama (5), (8) i (9) izračunata je rastvorljivost C na T = 1873 K za troske različitog sastava prema tablici 1. i data je usporedba u odnosu na eksperiment na slici 1. Pri tome su dobivene dvije jednađbe pravca:

$$[\%C]_{\text{reg}} = 1,275 a_{\text{CaO}} - 0,04 \quad (10)$$

$$[\%C]_{\text{teor}} = 1,164 a_{\text{CaO}} \quad (11)$$

Jednađba (10) dobivena je regresionom analizom na osnovu tablice 1. uz koeficijent korelacije r = 0,995 a jednađba (11) po iznešenom metodu autora (1).

Dragica Šević, dipl. inž. i Dušan Čurčija, absolvent — Metalurški fakultet Sisak



Slika 1

Rastvorljivost ugljika u ovisnosti o aktivitetu CaO na T = 1873 K po tablici 1

1. $[\%C]_{reg} = 1,275 a_{CaO} - 0,04$
2. $[\%C] = 1,164 a_{CaO}$
3. Δ = eksperimentalni rezultati po (7)

Fig. 1

Carbon solubility as the function of CaO activity at 1873 K, according to Table 1

1. $[\%C]_{reg} = 1,275 a_{CaO} - 0,04$
2. $[\%C] = 1,164 a_{CaO}$
3. Δ = experimental results by (7)

Tablica 1.: Utjecaj sastava troske na rastvorljivost ugljika (7) na T = 1873 K i p_{CO} = 1 atm

Broj troske	Sastav troske			C tež. %	a _{CaO}
	% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃		
1	33,32	28,00	38,68	0,045	0,050
12	39,65	0,12	60,23	0,140	0,125
4	44,70	4,86	50,44	0,180	0,210
6	49,46	0,24	50,30	0,450	0,400
9	59,08	0,10	40,82	1,170	0,942

Jednađba pravca koja bi uskladila teoriju i eksperiment išla bi između ovih pravaca kroz točku njihovog presjecišta. Iz uvjeta $[\%C]_{reg} = [\%C]_{teor}$ slijedi točka presjecišta T (0,36 : 0,419). Koeficijent smijera korigiranog pravca bio bi:

$$k_{kor} = \text{tg} \left[\text{Arctg}(k_{teor}) + \text{Arctg} \left(\frac{k_{reg} - k_{teor}}{2(1 + k_{reg} k_{teor})} \right) \right] \quad (12)$$

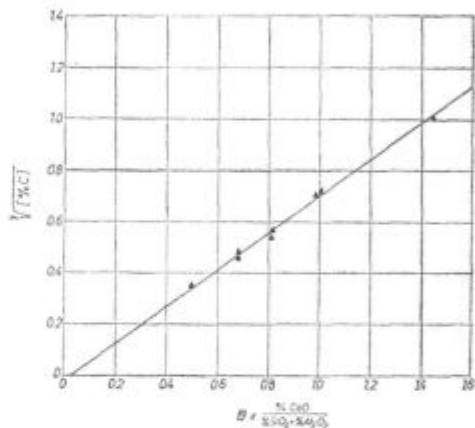
Jednađba korigiranog pravca glasi:

$$[\%C]_{kor} = 1,218 a_{CaO} - 0,02 \quad (13)$$

U radu (7) je na osnovu eksperimenta izveden zaključak da rastvorljivost C ovisi o bazicitetu troske. U tablici 2. navode se baziciteti troski u ovisnosti o rastvorenom C na T = 1873 K. Na slici 2. prikazana je linearna ovisnost između $\sqrt{[\%C]}$ i baziciteta troske B.

Tablica 2.: Utjecaj baziciteta troske na rastvorljivost ugljika (7) na T = 1873 K i p_{CO} = 1 atm

Broj troske	$B = \frac{\% CaO}{\% SiO_2 + \% Al_2O_3}$	C u tež. %
1	0,500	0,045
2	0,684	0,100
3	0,811	0,160
4	0,808	0,180
5	0,985	0,350
7	0,998	0,370
9	1,444	1,170
11	0,684	0,110



Slika 2

Rastvorljivost ugljika u ovisnosti o bazicitetu troske po tablici 2

1. $\sqrt{[\%C]_{reg}} = 0,755 B - 0,04$
2. Δ = eksperimentalni rezultati po (7)

Fig. 2

Carbon solubility as the function of slag basicity according to Table 2

1. $\sqrt{[\%C]_{reg}} = 0,755 B - 0,04$
2. Δ = experimental results by (7)

Jednađba dobivena regresionom analizom glasi:

$$\sqrt{[\%C]_{reg}} = 0,755 B - 0,04 \quad (14)$$

uz koeficijent korelacije r = 0,999. Iz (14) rastvoreni C može se izraziti eksplicitno:

$$[\%C]_{reg} = 1,275 a_{CaO} - 0,04$$

$$[\%C]_{reg} = (0,755 B - 0,04)^2 \quad (15)$$

Uz jednađbu (15) koja slijedi iz (14) napisana je i jednađba (10) koja daje rastvorljivost C u ovisnosti o aktivitetu CaO u troski.

Sa druge strane je prema teoriji koeficijent smijera pravca jednak:

$$k = \frac{24 n_{CaO}^*}{(K_p + 1)} = \frac{26,136}{\left(10 \frac{\Delta G}{4,575 T} + 1 \right)} \quad (16)$$

Uvrstavajući koeficijent smijera pravca (16) u regresionu jednačbu (10) i izjednačavajući je sa (15) dobiva se:

$$(0,755 B - 0,04)^3 = \frac{26,136 a_{\text{CaO}}}{\left(10 \frac{\Delta G}{4,575 T} + 1\right)} - 0,04 \quad (17)$$

Iz jednačbe (17) moguće je izvući vrijednost za termodinamički potencijal reakcije (1) i temperaturu $T = 1873 \text{ K}$. Cilj ovoga rada je i bio pokušaj da se na osnovu eksperimentalnih rezultata odredi promijena termodinamičkog potencijala.

Prema (17) vrijednost termodinamičkog potencijala može se izraziti eksplicitno i iznosi:

$$\Delta G = 4,575 T \cdot \log \left(\frac{26,136 a_{\text{CaO}}}{(0,755 B - 0,04)^3} - 0,96 \right) \quad (18)$$

Dobivena jednačba (18) koja je regresionom analizom izvedena na bazi eksperimentalnih podataka ukazuje da termodinamički potencijal reakcije (1) ovisi o aktivitetu CaO u sistemu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, bazicitetu troske i temperaturi. Odatle slijedi da se termodinamički potencijal reakcije (1) može mijenjati u širem intervalu, ovisno o parametrima jednačbe (18) te otuda i nesuglasice u pogledu njegovog određivanja između autora (1), (8) i (9).

ZAKLJUČAK

Na osnovu matematičke obrade eksperimentalnih rezultata (7) mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1. Prelaz ugljika u trosku na $T = 1873 \text{ K}$ i $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, zavisi o bazicitetu troske prema relaciji:

$$[\%C] = (0,755 B - 0,04)^3$$

2. Termodinamički potencijal reakcije stvaranja CaC_2 na temperaturi 1873 K i $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ iznosi:

$$\Delta G = 8568,975 \log \left(\frac{26,136 a_{\text{CaO}}}{(0,755 B - 0,04)^3} - 0,96 \right) \cdot 4,186 \text{ [J]}$$

3. Prelaz ugljika u trosku ovisi o aktivitetu CaO u sistemu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $T = 1873 \text{ K}$ i $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$:

$$[\%C] = 1,275 a_{\text{CaO}} - 0,04$$

Ova jednačba dobro se slaže sa jednačbom dobivenom u radu (1):

$$[\%C] = 1,24 a_{\text{CaO}}$$

Uzimajući u obzir da se u čitavom razmatranju promatrao dvokomponentni sistem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, i nije se uključivala komponenta SiO_2 dobiveni rezultati moraju se promatrati aproksimativno. Međutim i kao takvi pokazali su se pouzdanim što potvrđuju visoke vrijednosti koeficijenta korelacije. Sadržaj SiO_2 u ispitivanim troskama nije prelazio 28 %.

Literatura

1. M. Čujko, *Izvestija Černaja metallurgija*, 1977, No. 7.
2. W. Oelsen, K. Sauer, H. Keller, *Eisenhüttenwesen*, 1969, 40, No. 11.
3. W. Oelsen, H. Keller, H. Schubert, *Eisenhüttenwesen*, 1969, No. 11.
4. W. Oelsen, *Černie Metallij*, 1969, No. 23.
5. B. I. Žerebin, B. P. Gorbačev, M. S. Kudojarov, *Izvestija Černaja metallurgija*, 1972, No. 6.
6. A. N. Morzov, A. G. Ponomarenko, Ju. E. Kozlov, *Izvestija ANSSSR Metalli*, 1971, No. 6.
7. A. G. Ponomarenko, Ju. E. Kozlov, *Izvestija ANSSSR Metalli*, 1974, No. 5.
8. Čipman, *Proizvodstvo stali v elektropečah*, Moskva, Metallurgija, 1965.
9. Edmunds, I. Taylor, *Iron and Steel Inst.* 1972, april, s. 280.
10. Elliot, Glejzer, Ramakrišina, *Termohimija staleplavilnih procesov*, Moskva, Metallurgija, 1969, s. 194.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Literaturangaben ist die Änderung des thermodynamischen Potentials und der Gleichgewichtskonstante der CaC_2 Bildungsreaktion in Schlacken verschiedener Zusammensetzung unter reduzierenden Bedingungen analysiert worden. Auf Grund der mathematischen Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse können folgende Beschlüsse gemacht werden:

— der Übergang von Kohlenstoff in die Schlacke ist in linearer Abhängigkeit von der CaO Aktivität im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.

— der Übergang von Kohlenstoff in die Schlacke verläuft sehr schnell mit der zuwachsenden Schlackenbasis-

zität, genauer mit der dritten Potenz der Basizität

— der thermodynamische Potenzial der Bildungsreaktion von CaC_2 wird definiert als die Funktion von: der Temperatur, der CaO Aktivität, und der Schlackenbasizität und variiert abhängig von diesen Parametern in einem breiten Intervall.

Die erhaltenen Ergebnisse, dargestellt durch die Regressionsgleichung, gelten als die erste Approximation der realen, da die SiO_2 Aktivität in der Schlacke nicht mitberücksichtigt wird. Kennzeichnend für diese Ergebnisse sind hohe Korrelationskoeffiziente.

SUMMARY

Based on reference data the variation of thermodynamic potential and the equilibrium constant for the reaction of CaC_2 formation in slags with various compositions for reducing conditions was analyzed. The following conclusions according to the mathematical treatment of experimental results were obtained:

— carbon transfer into slag is linearly dependant on the CaO activity in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system,

— carbon transfer into slag is highly increased by the increased basicity of slag, precisely as the cubic function of the basicity,

— the thermodynamic potential for the reaction of CaC_2 formation is expressed as the function of temperature, CaO activity, and slag basicity, and depending on these parameters it varies in a broader interval.

The obtained results are presented by the regression equations and they must be taken as the first approximations to the real values since SiO_2 activities in slags are not taken into account. Nevertheless, they are reliable since they were obtained with high coefficients of correlation.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных из отраслевой литературы проанализировано изменение термодинамического потенциала и константы равновесия реакции образования CaC_2 в шлаках различного состава для условий восстановления.

На основании математической разработки экспериментальных результатов выведены следующие заключения:

— переход углерода в шлак находится в линейной зависимости от активности CaO в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$;

— переход углерода в шлак очень быстро ускоряется с повышением основности шлака, точнее это представляет кубическую функцию основности;

— термодинамический потенциал реакции образования CaC_2 выражен как функция температуры и активности CaO и основности шлака в зависимости от изменений их параметров в широком интервале.

Полученные результаты, выраженные регрессионными уравнениями надо считать как первые аппроксимативные значения на реальные значения, так как не берут во внимание и активность SiO_2 в шлаке. Несмотря на это эти результаты очень надёжны потому, что получены при высоких корреляционных коэффициентах.

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani dr. Jože Rodič, dipl. inž., Franc Mlakar, dipl. inž., dr. Aleksander Kveder, dipl. inž., Darko Bradaškja, tehnični urednik

Oproščeno plačila prometnega davka na podlagi mnenja Izvršnega sveta SRS — sekretariat za informacije št. 421-1/172 od 23. 1. 1974

Naslov uredništva: ZPSŽ — Železarna Jesenice, 64270 Jesenice, tel. št. 81-341 int. 800 — Tisk: TK »Gorenjski tisk«, Kranj