REAKCIJSKA KINETIKA

Termodinamika ne pove nič o pogojih napredovanja nekega procesa proti ravnotežju ter nič o mehanizmu reakcij. Pri ekstraktivnih procesih često zavisi hitrost proizvodnje od hitrosti kemijskih reakcij, zato je potreben študij reakcijskih mehanizmov in vseh faktorjev, ki krmilijo reakcijske hitrosti.

*

Hitrost reakcije je lahko tudi krmiljena od težav pri prenosu kemijskih elementov oz. molekul od mesta reakcije.

Reakcijska kinetika heterogenih reakcij

Hitrost reakcije **A + B = AB** je enaka količini **A** (ali **B**), ki se pretvori v enoti časa:

$$hitrost\ reakcije = \frac{količina\ pretvorjene\ snovi}{čas\ reakcije}$$

Van't Hoff je izpeljal naslednjo enačbo: $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

Gornjo enačbo lahko delimo v dva dela, pri čemer tvorita reakciji v levo in desno ravnotežni sistem. *
Rezultirajoča enačba ima tako naslednjo obliko:

$$\frac{d\ln(k/k')}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \frac{d\ln k}{dT} - \frac{d\ln k'}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

pri čemer je: $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\Delta Q_\alpha}{RT^2} + I$ $\quad \frac{d\ln k'}{dT} = \frac{\Delta Q_\alpha^{'}}{RT^2} + I$ $\quad Q_\alpha^{'} - Q_\alpha = \Delta H$ $\quad I$ je konstanta.

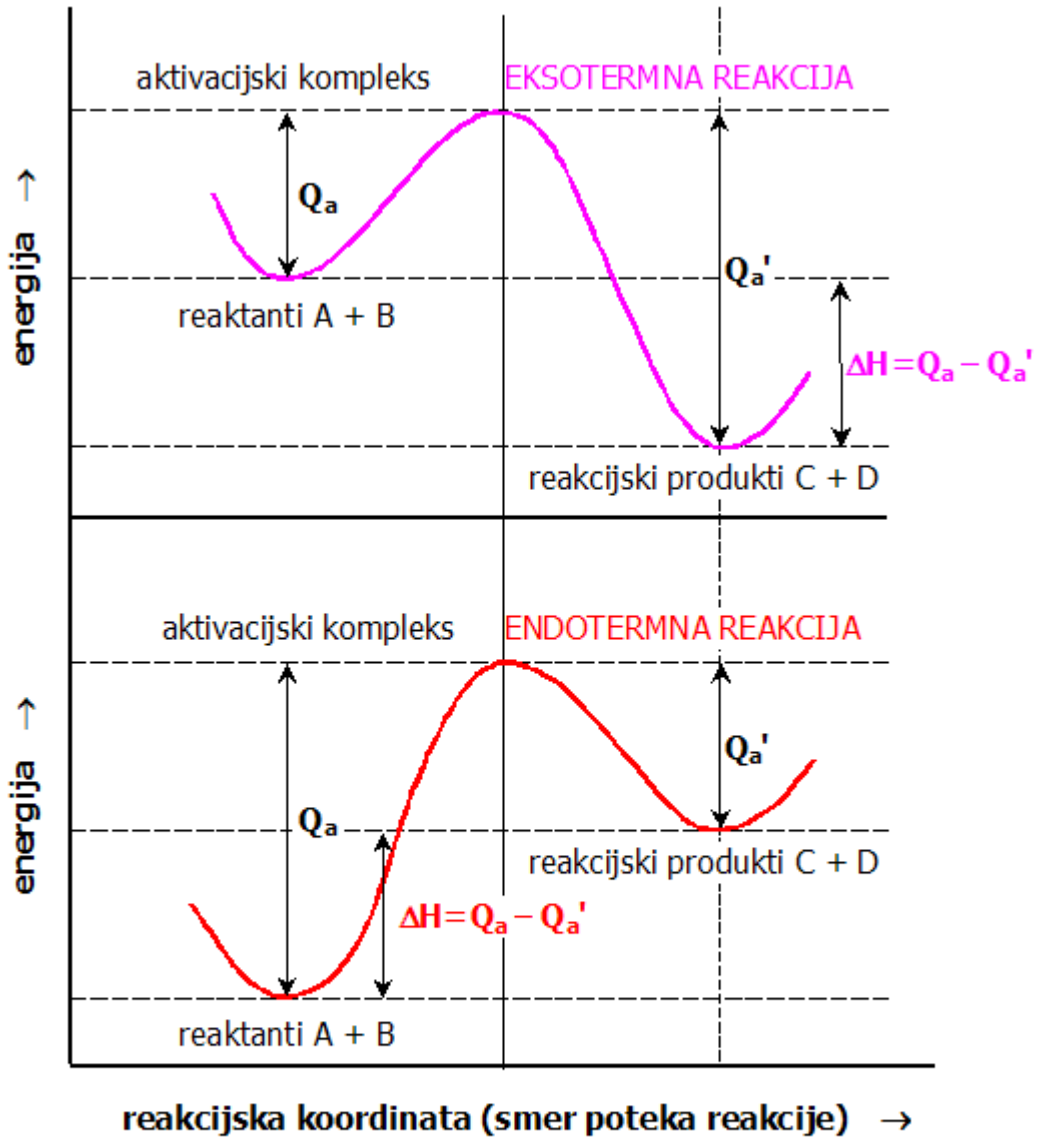
Če je $I = 0$, dobimo po integraciji gornjih enačb:

$$\ln k = -\frac{\Delta Q_\alpha}{RT} + \text{konstanta} \qquad \ln k' = -\frac{\Delta Q_\alpha^{'}}{RT} + \text{konstanta} \qquad \text{ali:}$$

$$k = A\,.\,\exp\left(-\frac{\Delta Q_\alpha}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{Q_\alpha}{RT}$$

Enačbi podajata empirično zvezo, ki jo je podal Arrhenius.

Iz enačb je razvidno, da je med lnk in 1/T linearna odvisnost. Količino Qα dobimo iz naklonskega kota gornje odvisnosti. Arrhenius je smatral, da predstavlja Qα razliko energij med reaktanti in aktiviranimi delci (atomi, molekule). Predlagal je tudi, da je I = 0, kar je v skladu z vsemi znanimi reakcijami. Qα se imenuje **aktivacijska energija.**



Shematski prikaz spremembe energije med
a.) eksotermno reakcijo
b.) endotermno reakcijo

*

Q_a ---- aktivacijska energija
ΔH --- energija reakcije → $\Delta H = Q - Q_a'$

Hitrost homogenih reakcij

Poudariti je, da v naslednjih primerih niso upoštevane povratne reakcije, zato omenjene zveze veljajo le v začetni fazi reakcije:
*

Pri nekem procesu je odločilna hitrost najpočasnejšega procesa reakcije. *Red reakcije* je število atomov oz. molekul reaktantov, ki sodelujejo pri reakciji.

REAKCIJE NIČELNEGA REDA

Pri teh reakcijah je hitrost neodvisna od sprememb v koncentraciji enega ali več reaktantov, ker je določena od mejnega faktorja (ne od koncentracije), kot je npr. količina absorbirane svetlobe pri fotokemijskih reakcijah ali pa količina katalizatorja pri kataliznih reakcijah. Tako je:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

Po integraciji gornje enačbe dobimo: $k.t = [A_o] - [A]$

*

REAKCIJE PRVEGA REDA

Reakcija je prvega reda, če je hitrost reakcije neposredno sorazmerna koncentraciji ene od reakcijskih sestavin. Oglejmo si naslednjo reakcijo:

A + B = C + D

Reakcija je prvega reda glede na reaktant A, če je padec koncentracije A pri nekem času sorazmeren njegovi koncentraciji:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1.[A]$$

*

Če je c_o začetna koncentracija A in x zmanjšanje koncentracije v določenem času t, je količina nezreagirane snovi enaka $c_o - x$, ki pa je enaka koncentraciji A v kateremkoli trenutku. Tako je:

$$-\frac{d(c_o - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Ker je začetna koncentracija c_o konstantna, je:

$$-\frac{d(c_o - x)}{dt} = k_1.(c_o - x)$$

S kombinacijo izrazov dobimo: $t = \frac{1}{k_1}.\ln c_o - \frac{1}{k_1}.\ln(c_o - x)$

Enačbo integriramo: $-\frac{dx}{dt} = k_1.(c_o - x)$

Integral na desni strani enačbe je enak: $\int_0^t dt = \frac{1}{k_1}.\int_0^x \frac{dx}{c_o - x}$

Pri t = 0, je tudi x = 0, zato je: $\int_0^x \frac{dx}{c_o - x} = -\ln(c_o - x) \Big|_o^x = -\ln(c_o - x) + \ln c_o = \ln \frac{c_o}{c_o - x}$

Tako je: $\boxed{t = \frac{1}{k_1}.\ln \frac{c_o}{c_o - x}}$ $\qquad t = \frac{1}{k_1}.\ln c_o - \frac{1}{k_1}.\ln(c_o - x)$

V diagramu odvisnosti med **t** in **ln(co – x)** dobimo linearno odvisnost, t.j. premico z naklonom **–1/k$_1$**.

$-\ln \frac{c}{c_o} = k_1.t$

V enačbi upoštevajmo razpolovni čas **t$_{(1/2)}$**, ko pade koncentracija reaktanta na polovico glede na začetno koncentracijo. Torej pri **t$_{(1/2)}$** je **x = c$_o$/2** in tako je **c = c$_o$/2**:

$$-\ln \frac{1}{2} = k_1.\ t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = -\frac{1}{k_1}.\left(\ln \frac{1}{2}\right) = \frac{0,693}{k_1} = \text{konstanta}$$

Z drugimi besedami lahko rečemo, da je razpolovni čas za reakcijo prvega reda konstanta. Primer take reakcije je radioaktivni razpad, ali pa karbonilni postopek (pri 150 - 300 ^{o}C):

$$\ln \frac{c_o}{c_o - x} = k_1.t \Rightarrow \ln \frac{c_o}{c} = k_1.t \Rightarrow -\ln \frac{c}{c_o} = k_1.t$$

$$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4\ CO$$

Plini, kot so vodik, kisik in dušik, so topni v večini staljenih kovin. V raztopinah so plini prisotni v atomskem stanju in se tako bistveno ne razlikujejo od drugih legirnih elementov. Lahko trdimo, da plin, ki je raztopljen v kovini, ni več plin.

$$\frac{1}{2}X_{2(g)} = [X]_{(v\,kovini)} \qquad \mu_{H_2(plin)} = \mu_{H(talina)}$$

Ravnotežna konstanta reakcije je: $$K = \frac{a_{X(mas\%)}}{a_{X_2}^{0,5}}$$

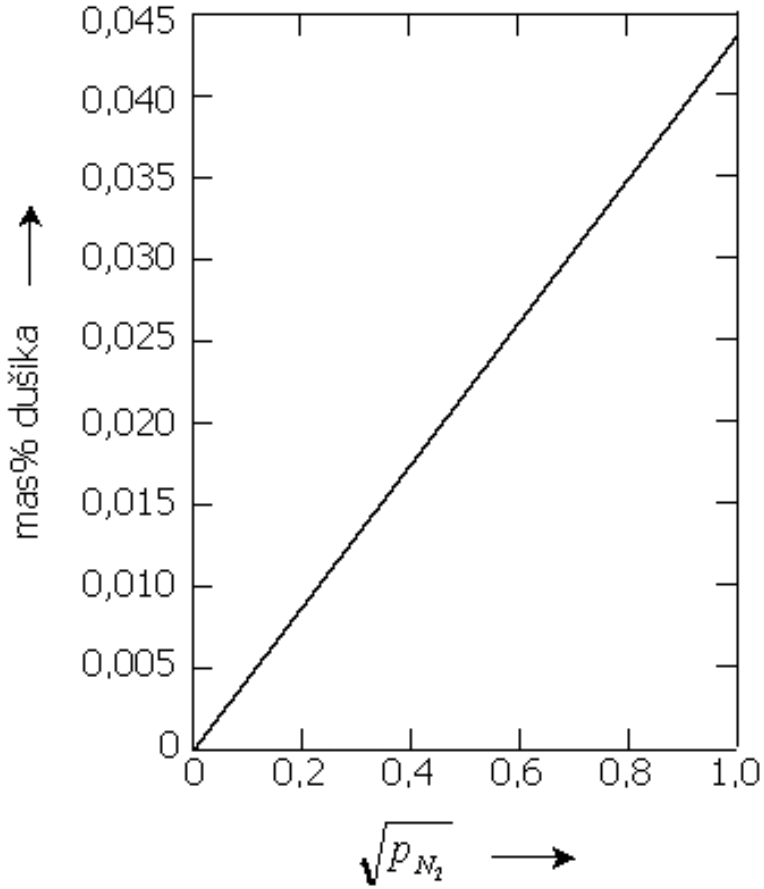
aktivnost raztopljenega plina **X** v kovinski talini pri standardnem stanju **1 mas% X**

Če je topljenec razredčeno raztopljen v kovinski talini in sledi Henryjevemu zakonu:

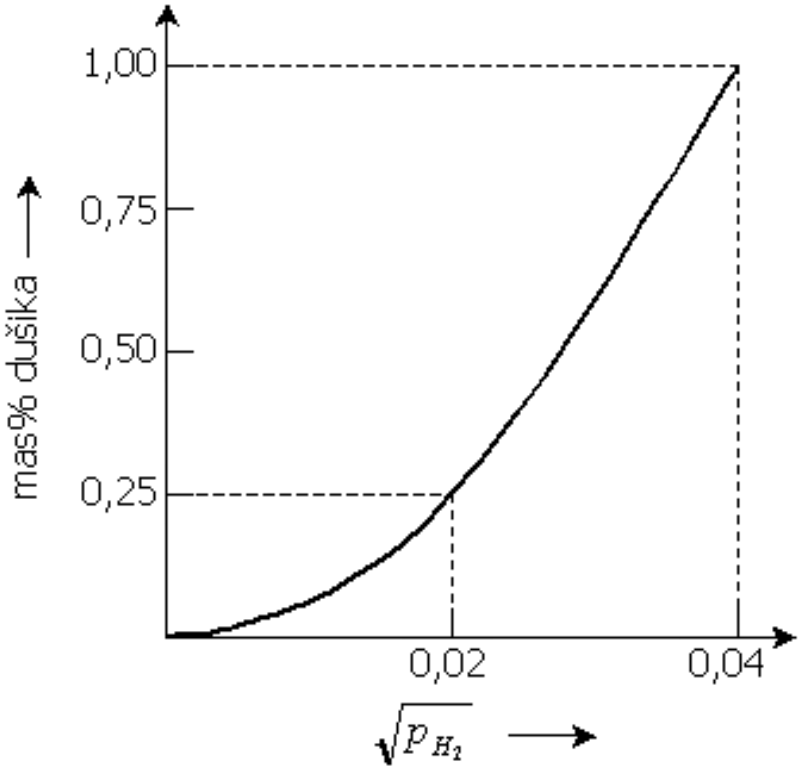
$$K = \frac{mas\%\ X}{p_{X_2}^{0,5}}$$

Sievertsov zakon

Standardno stanje je **1 mas. %** plinske sestavine **X**, ki je raztopljena v staljeni kovini. Ravnotežno konstanto **K lahko določimo** eksperimentalno.



Topnost dušika v staljenem železu kot funkcija pri 1600 ° C.



Tlak N_2 v sistemu železo – dušik pri 1600 °C.

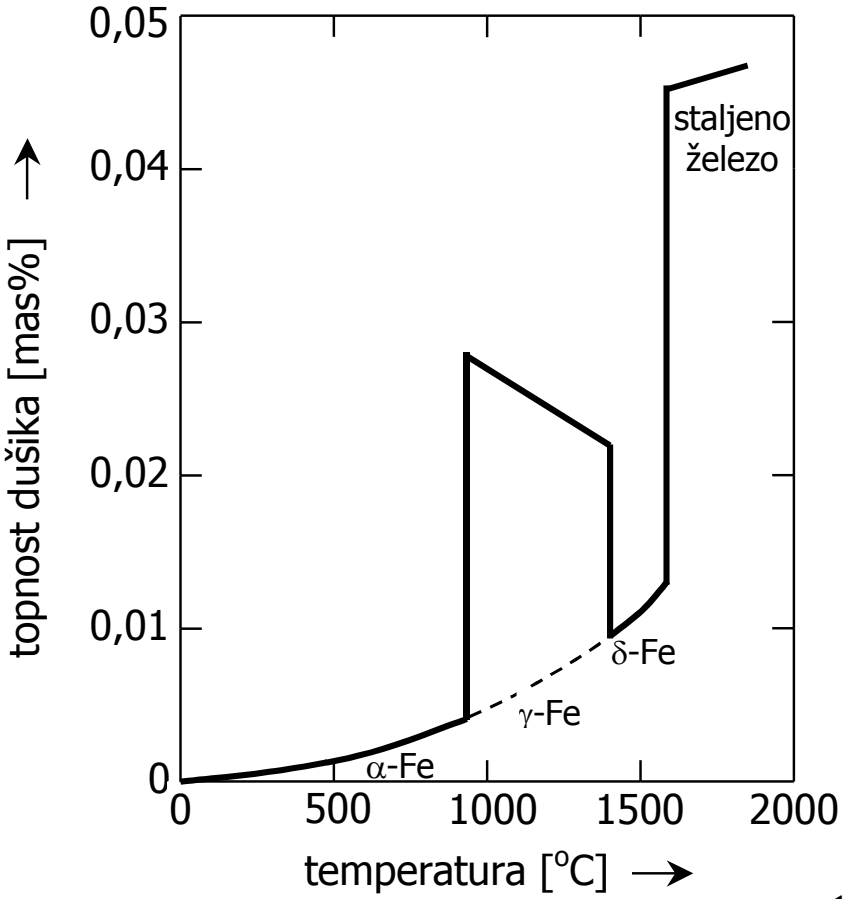
Reakcija je naslednja (standardno stanje je **1 mas. % N** v **Fe**):

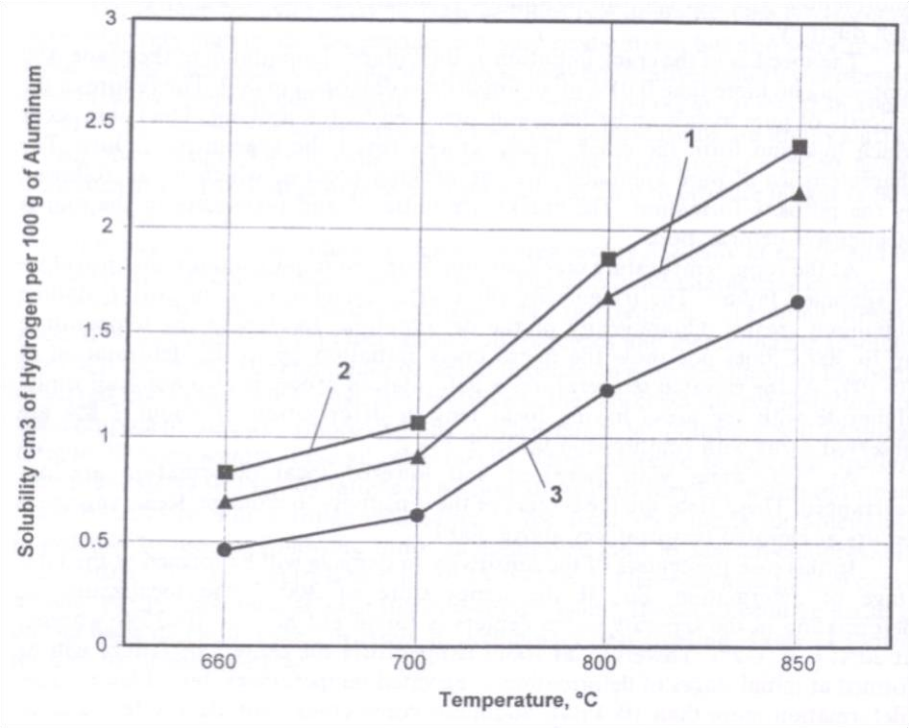
$$\frac{1}{2}N_{2(g)} = [N]_{(1\ \mathrm{mas\%\ N\ v\ Fe})}$$

$$K = \frac{[N]_{(1\,mas\%)}}{p_{N_2}^{0,5}} = \frac{mas\%\,[N]}{p_{N_2}^{0,5}}$$

Pri tlaku dušika p=1 raztaplja staljeno železo okrog **0,04 mas.% dušika**, medtem ko pri tlaku p=0,25 dvakrat manj, t.j. **0,02 mas. % [N]**.
Konstanta ravnotežja pri **1600 °C** je tako **K = 0,04**.

Temperaturna odvisnost dušika pri tlaku





Topnost vodika v staljenem aluminiju, pri tlaku vodika 1 atm nad talino.

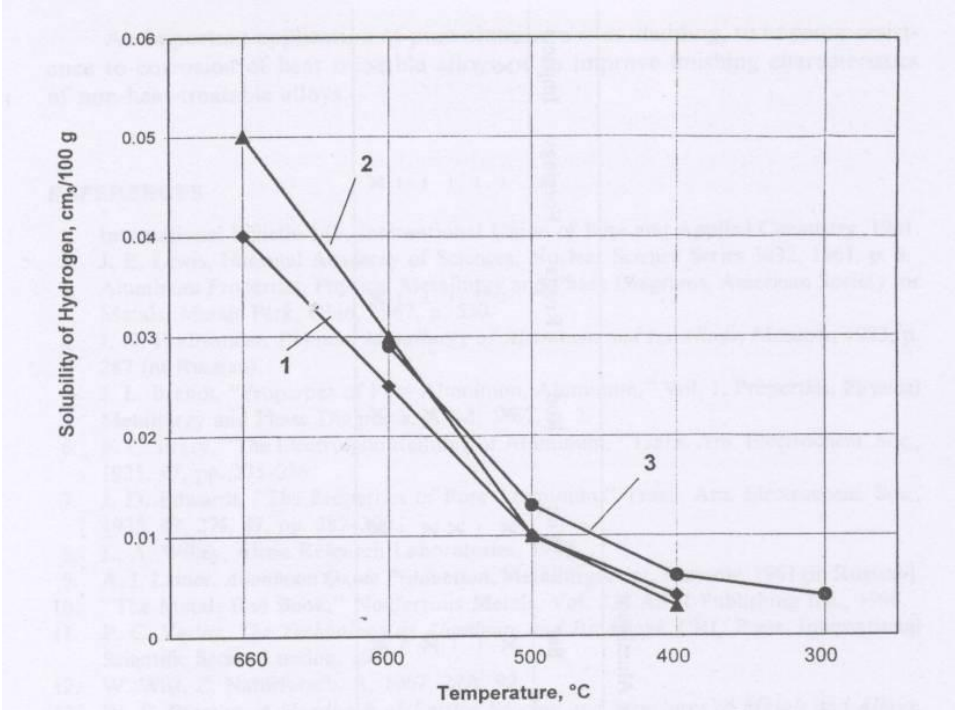


Figure 34 The solubility of hydrogen in solid aluminum [54,81,83]: (1) [81]; (2) [83]; (3) [54].

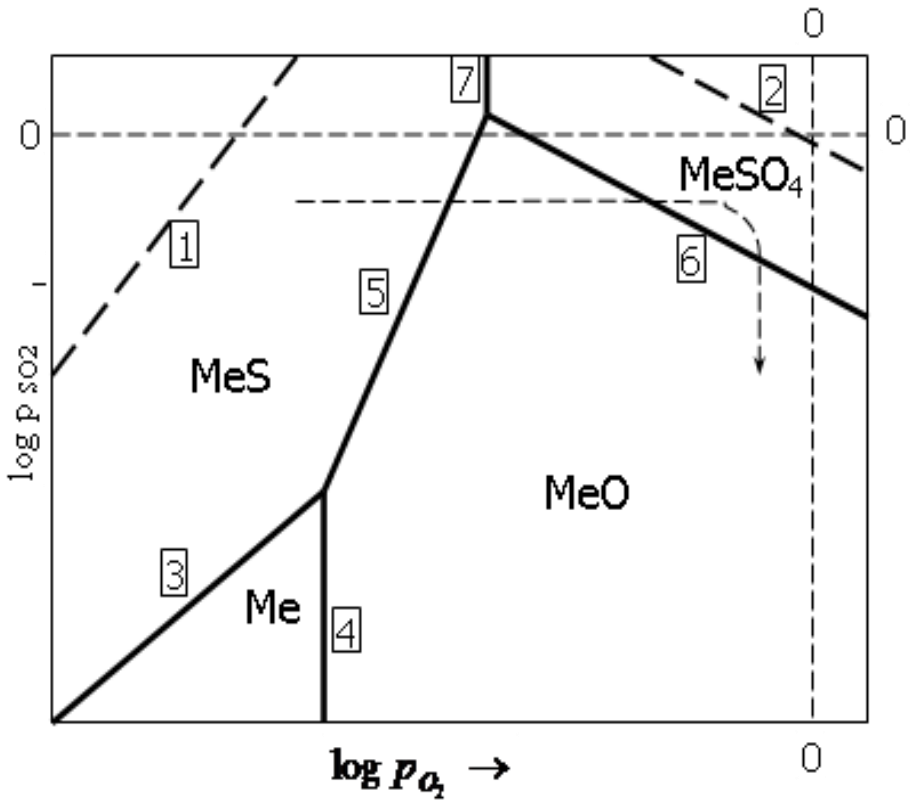
Topnost vodika v trdnem aluminiju.

TERMODINAMIKA PRAŽENJA IN KOROZIJSKIH PROCESOV *

S = 3 (kovina, žveplo, kisik), F = 4 (MeO, MeS, $MeSO_4$, plin)
P = S – F + 2 = 3 – 4 + 2 = **1** *

Ravnotežje:

$S_2 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2$ ---------- 1
$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$ ---------- 2 *



*Ravnotežja in področja stabilnosti pri konstantni temperatur (**Kelloggov diagram**) za sistem Me-S-O*

*

$Me + SO_2 \rightarrow MeS + O_2$ ---------- 3
$2\,Me + O_2 \rightarrow 2\,MeO$ ---------- 4
$2\,MeS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,MeO + 2\,SO_2$ ---------- 5
$2\,MeO + 2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,MeSO_4$ -------- 6
$MeS + 2\,O_2 \rightarrow 2\,MeSO_4$ ---------- 7

$$K_1 = \frac{p_{SO_2}^2}{p_{S_2} \cdot p_{O_2}^2}$$

Kelloggov diagram stabilnosti za sistem **Ni-S-O** pri **1000 K**

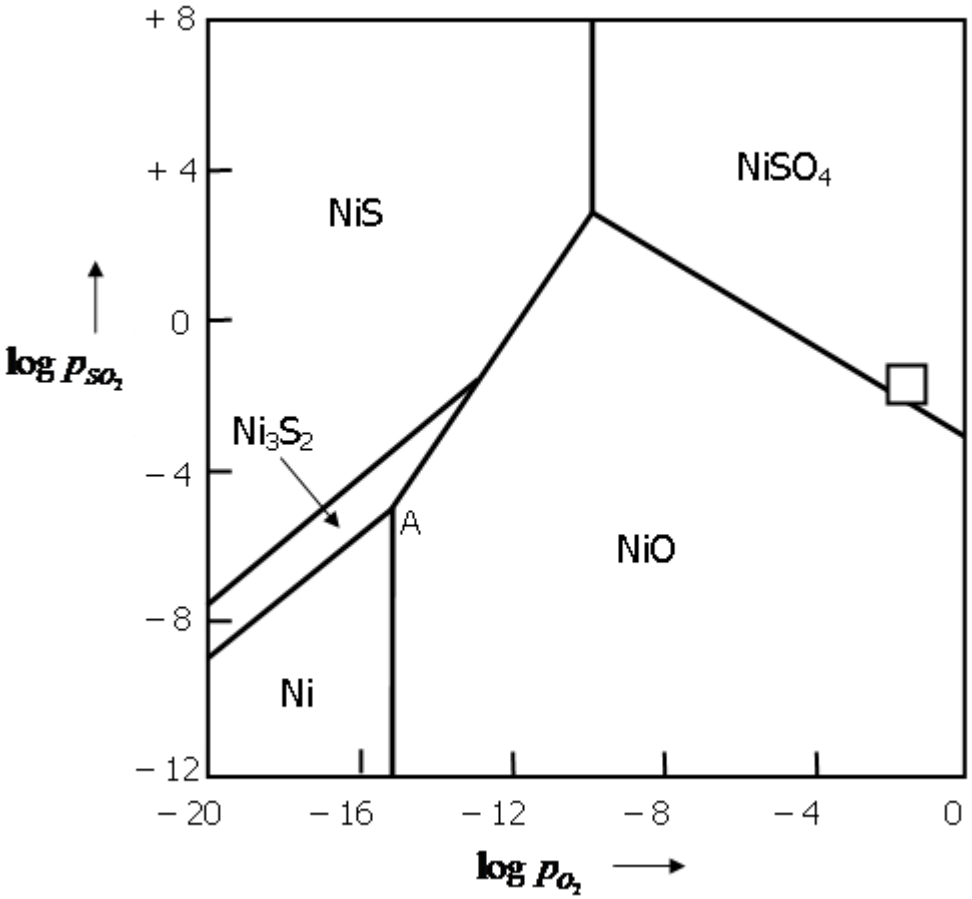
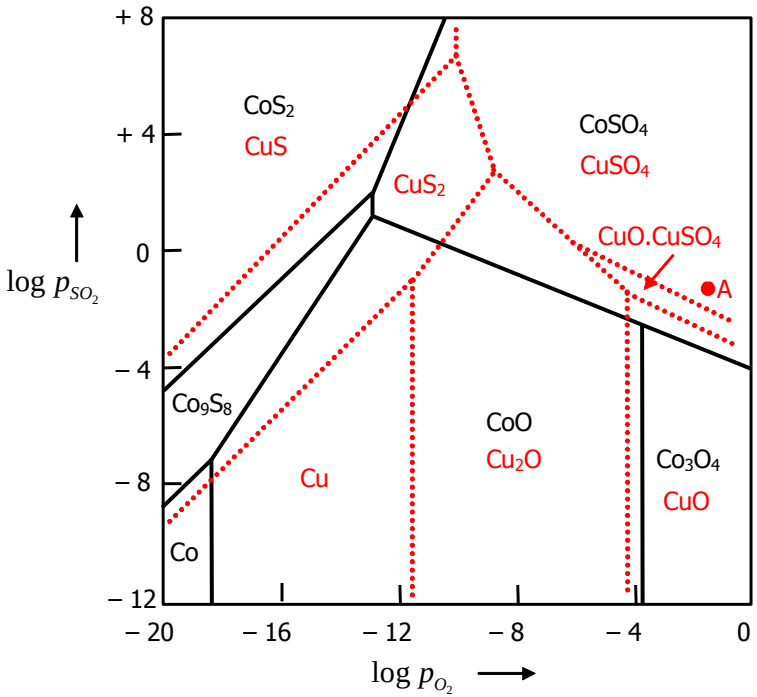


Diagrama stabilnosti za sistema **Co-S-O** in **Cu-S-O** pri **950 K**



točka A → 8 % SO_2; 4 % O_2

REDUKCIJA KOVINSKIH OKSIDOV

*

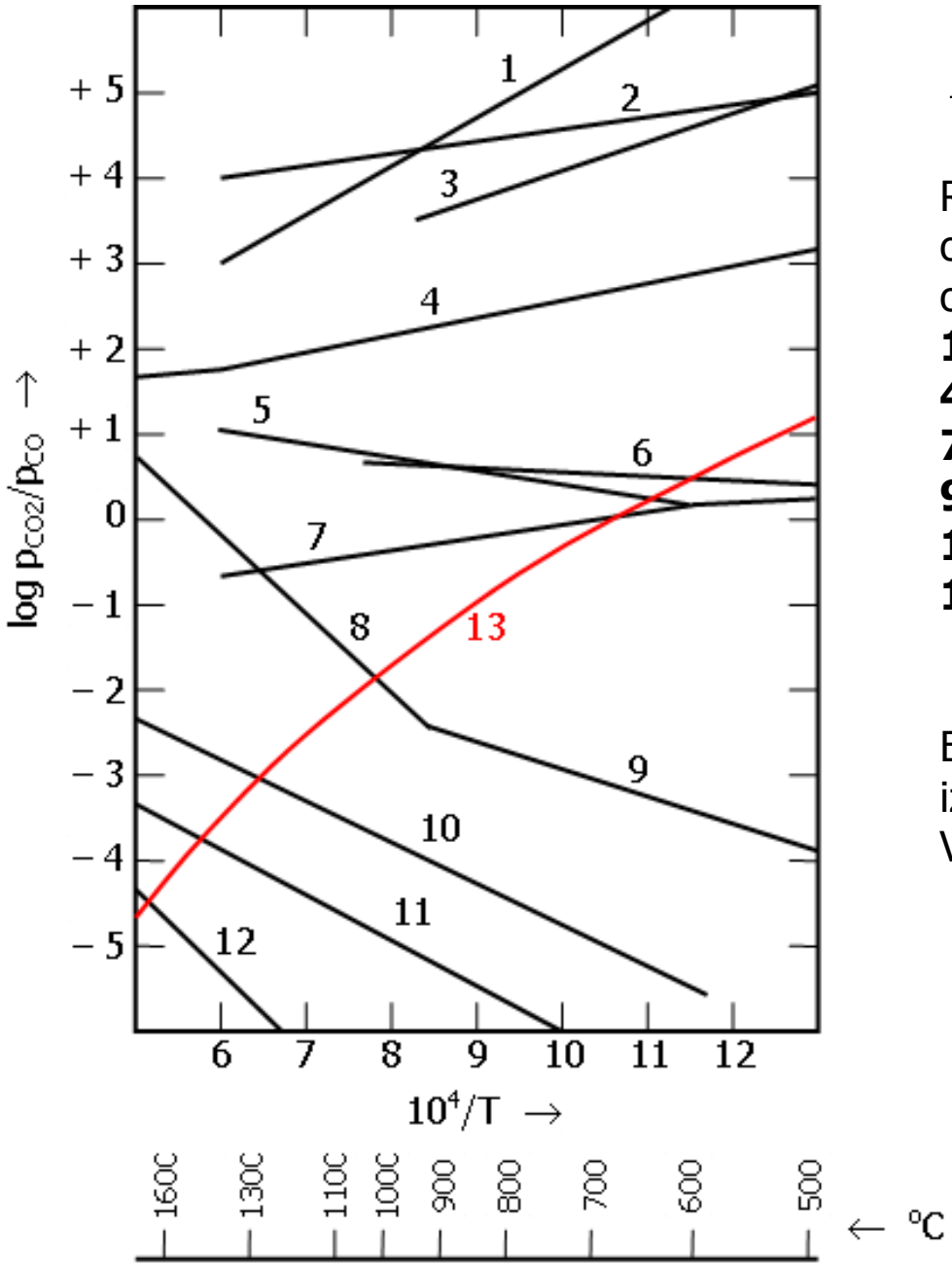
Le okside žlahtnih kovin lahko prevedemo v kovine z enostavnim termičnim razpadom. Tak primer je srebrov oksid, ki pri temperaturi nad **200 °C** razpade glede na reakcijo:

$$2\ Ag_2O = 4\ Ag + O_2$$

Podobno razpade **PtO** nad **500 °C** in **PdO** nad **900 °C**.

Vsi ostali oksidi pa razpadejo z redukcijskimi sredstvi, kot npr.: **C**, **CO**, H_2, v posebnih primerih pa nekatere druge kovine, ki imajo veliko afiniteto do kisika. **C**, **CO**, H_2 so redukcijska sredstva, ki so industrijsko in ekonomsko pomembna, saj jih lahko pridobivamo iz surovin, kot so premog, nafta ali pa naravni plin

Kot vsaka metalurška reakcija je redukcija kovinskih oksidov z **C** in **CO** odvisna od obstoječega kemijskega ravnotežja in reakcijske kinetike. Iz termodinamičnih podatkov lahko izračunamo spremembo standardne Gibbsove proste energije in ravnotežno konstanto za različne reakcije vrste $MeO + CO = Me + CO_2$.

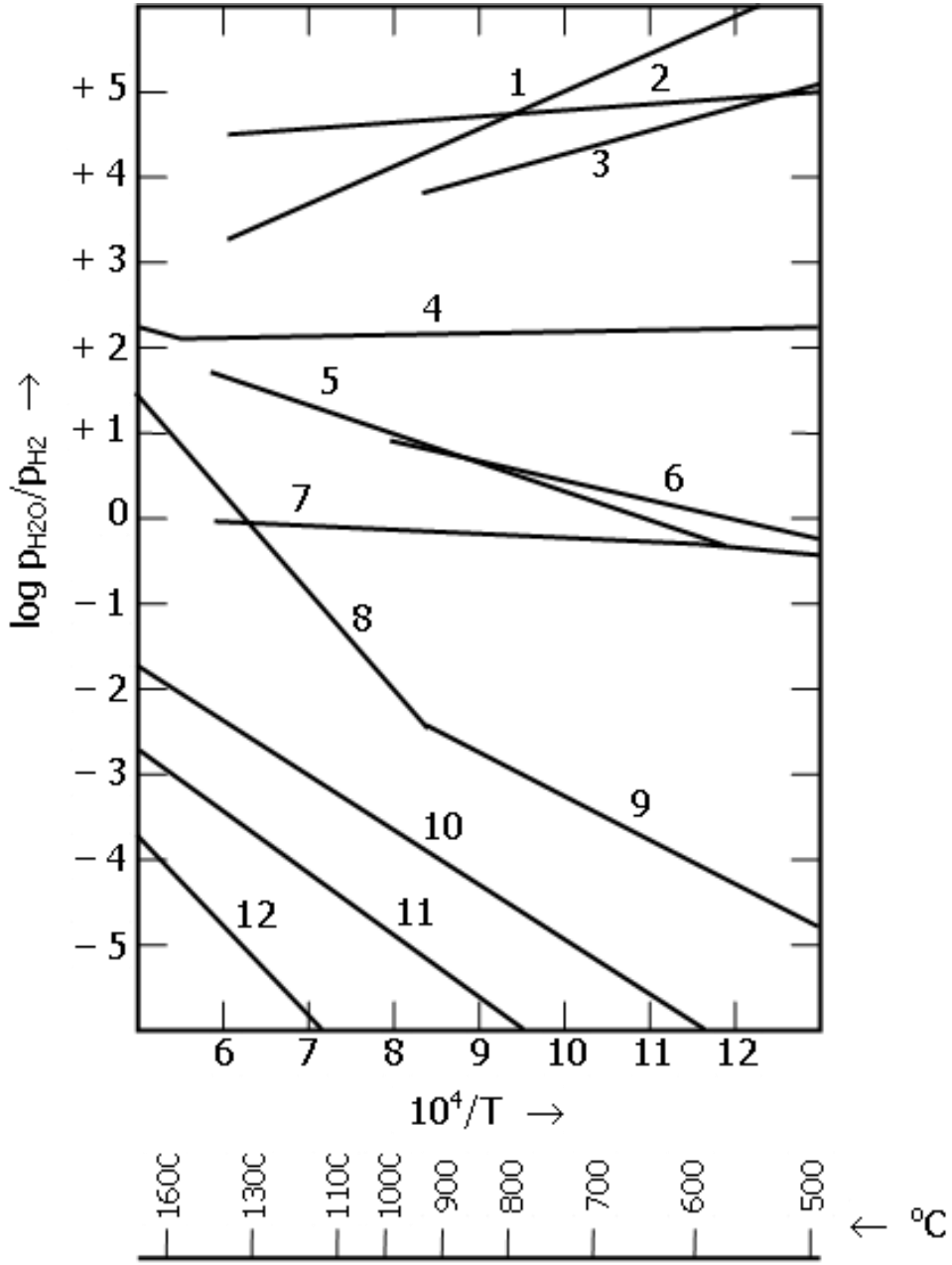


REDUKCIJA Z OGLJIKOM

Ravnotežno plinsko razmerje kot funkcija obratne temperature pri redukciji različnih oksidov. Pomen znakov:
1 – Cu_2O, **2** – Fe_2O_3, **3** – PbO,
4 – NiO, **5** – Fe_3O_4, **6** – SnO_2,
7 – FeO, **8** – ZnO (pZn=1),
9 – ZnO-Zn(l), **10** – Cr_2O_3,
11 – MnO, **12** – SiO_2,
13 – Boudouardova r.: **$C + CO_2 = 2\,CO$**

Entalpije različnih reakcij lahko izpeljemo iz naklona krivulj na sliki po Van't Hoffovi enačbi:

$$\frac{d\ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^o}{R}$$



REDUKCIJA Z VODIKOM

Ravnotežno plinsko razmerje kot funkcija obratne temperature pri redukciji različnih oksidov. Pomen znakov:
1 – Cu_2O, **2** – Fe_2O_3, **3** – PbO, **4** – NiO, **5** – Fe_3O_4, **6** – SnO_2, **7** – FeO, **8** – ZnO (pZn=1), **9** – ZnO-Zn(l), **10** – Cr_2O_3, **11** – MnO, **12** – SiO_2

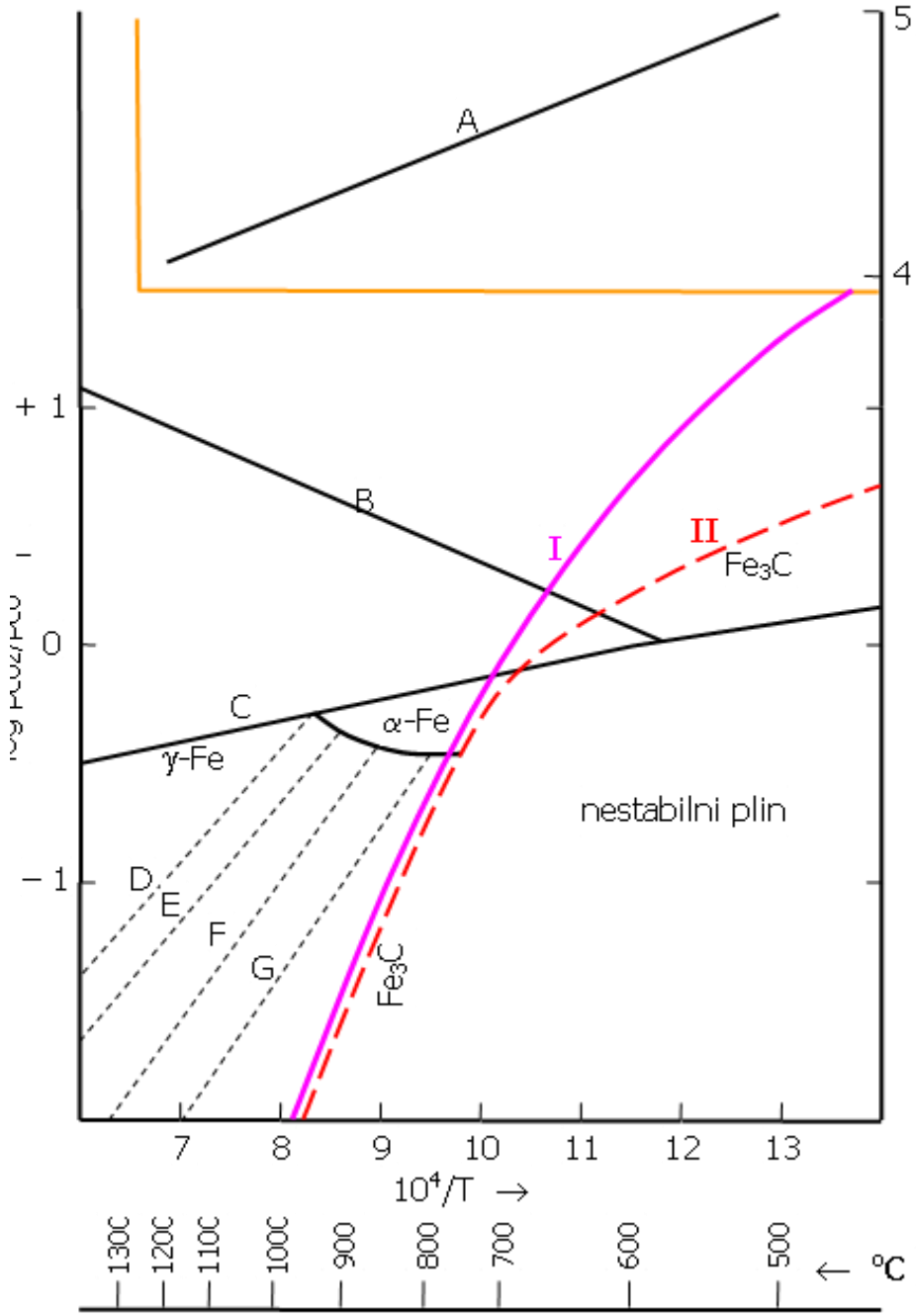
Vodik je pri višjih temperaturah boljši reducent kot **CO**, pri nižjih pa je slabši. Zelo pogosto se vrši redukcija z mešanico **CO** in **H_2**. V tem primeru se vrši reakcija, ki odgovarja ravnotežju "voda-plin":

$$\mathbf{CO + H_2O = CO_2 + H_2}$$

Naravni plin je tudi pomembno redukcijsko sredstvo, (**CH_4**):

$$\mathbf{4\ MeO + CH_4 = 4\ Me + CO_2 + 2\ H_2O}$$

*



Ravnotežno razmerje p_{CO2}/p_{CO} za redukcijo Fe – oksidov.

Metastabilno ravnotežje za tvorbo Fe_3C, kot tudi ravnotežna količina ogljika v avstenitu je podana s prekinjenimi črtam

	OZNAKE NA SLIKI
A	$3\ Fe_2O_3 + CO = 2\ Fe_3O_4 + CO_2$
B	$Fe_3O_4 + CO = 3\ FeO + CO_2$
C	$FeO + CO = Fe + CO_2$
D	Ravnot. kol. ogljika v γ-Fe → **0,05 % C**
E	0,1 % C
F	0,2 % C
G	0,5 % C
I	$C + CO_2 = 2\ CO \rightarrow p_{CO_2} + p_{CO} = 1$
II	$Fe_3C \rightarrow p_{CO_2} + p_{CO} = 1$

MAGNETNA REDUKCIJA

Včasih se imenuje tudi magnetno praženje in je proces, kjer reducirajo hematitno rudo z nizkim % Fe v magnetit. To omogoča lažjo magnetno separacijo.

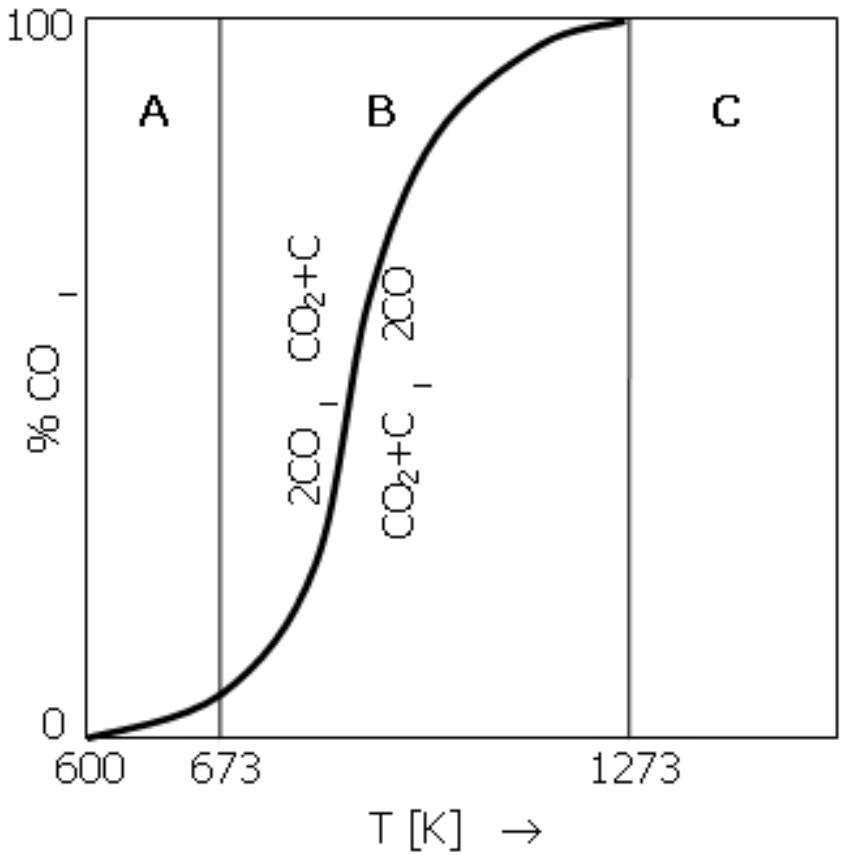
SISTEM Fe – C – O

SISTEM C – O *

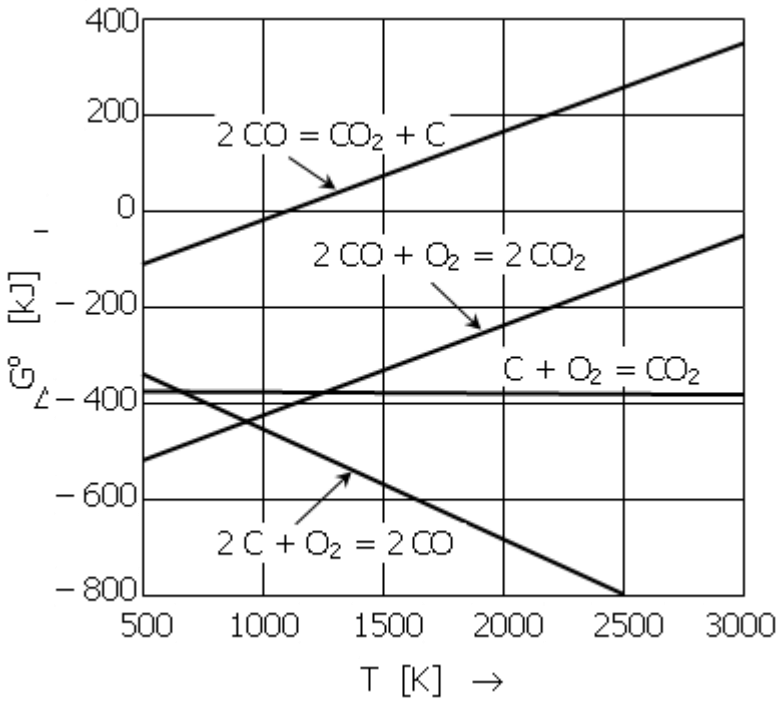
$C_{(s)} + CO_2 = 2\,CO$ $\Delta G^0 = 169008 - 172{,}192 \cdot T$

$$K_1 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{20327}{T} + 20{,}71\right)$$

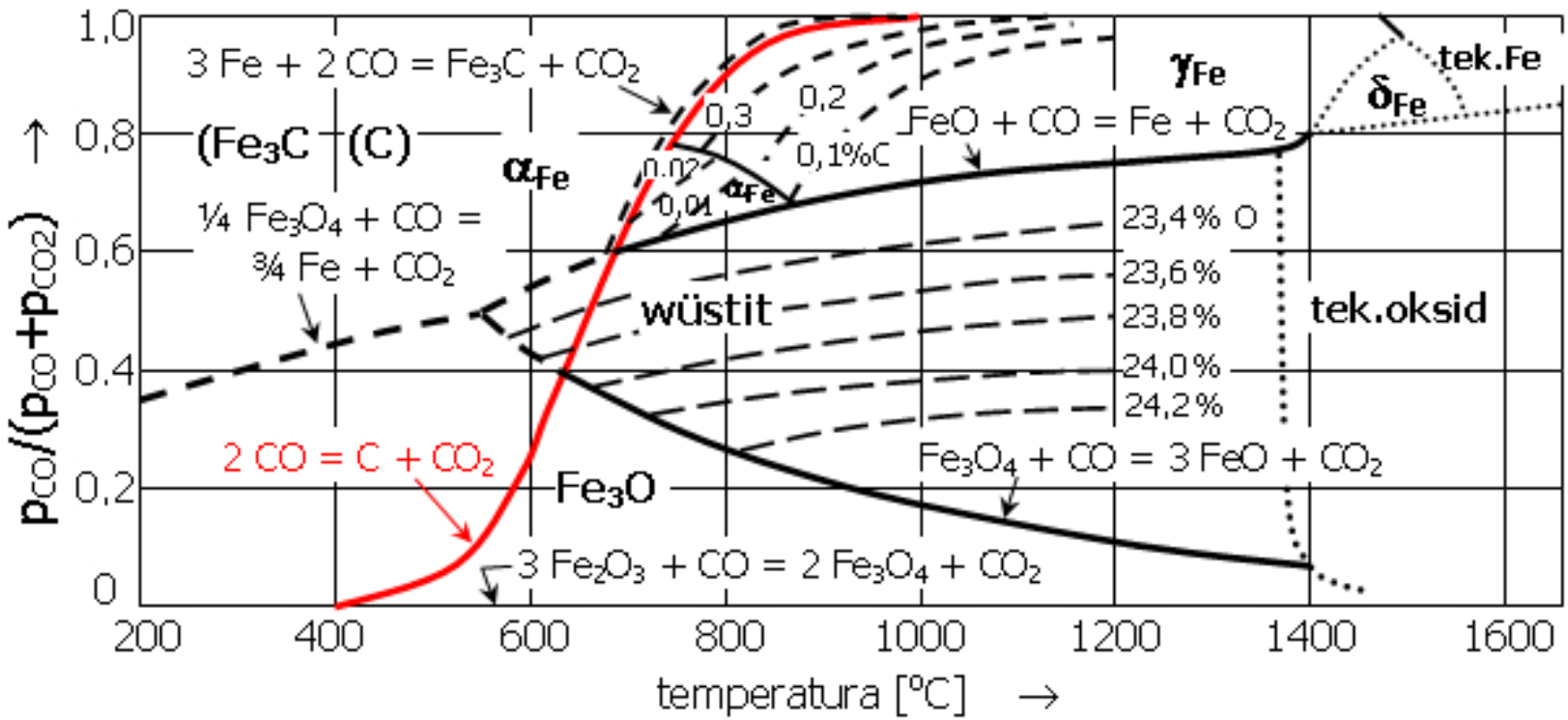
K = 1 pri T = 978,3 K



Ravnotežni diagram Boudouardove reakcije *



SISTEM Fe – C – O



Stopnje redukcije hematita nad 589 ° C: $Fe_2O_3 \xrightarrow{I.} Fe_3O_4 \xrightarrow{II.} FeO \xrightarrow{III.} Fe$

Stopnje	Redukcijske enačbe	ΔG^o [J/mol]
I.	$3\ Fe_2O_{3(s)} + CO = 2\ Fe_3O_{4(s)} + CO_2$	– 32970 – 32,719 . T
II.	$Fe_3O_{4(s)} + CO = 3\ FeO_{(s)} + CO_2$	29790 – 38,074 . T
III.	$FeO_{(s)} + CO = Fe_{(s)} + CO_2$	– 22803 + 24,476 . T

*

TERMODINAMIKA STALJENEGA JEKLA

V tem poglavju bomo predvsem obravnavali termodinamiko vseh elementov nečistoč v staljenem jeklu. Podobno se lahko obravnavajo odnosi za nečistoče v bakru, svincu, itd. V tem primeru je primerno, da obravnavamo vse elemente nečistoč kot razredčene raztopine kovin. Tako se bo upoštevalo standardno stanje za račun aktivnosti pri **1 mas. % topljenca**.

$$a'_X = [mas\%\ X].f_X$$

koeficient aktivnosti pri standardnem stanju 1 mas.% X

aktivnost raztopljenega elementa v jeklu pri standardnem stanju 1 mas.% X

Žilavenje *

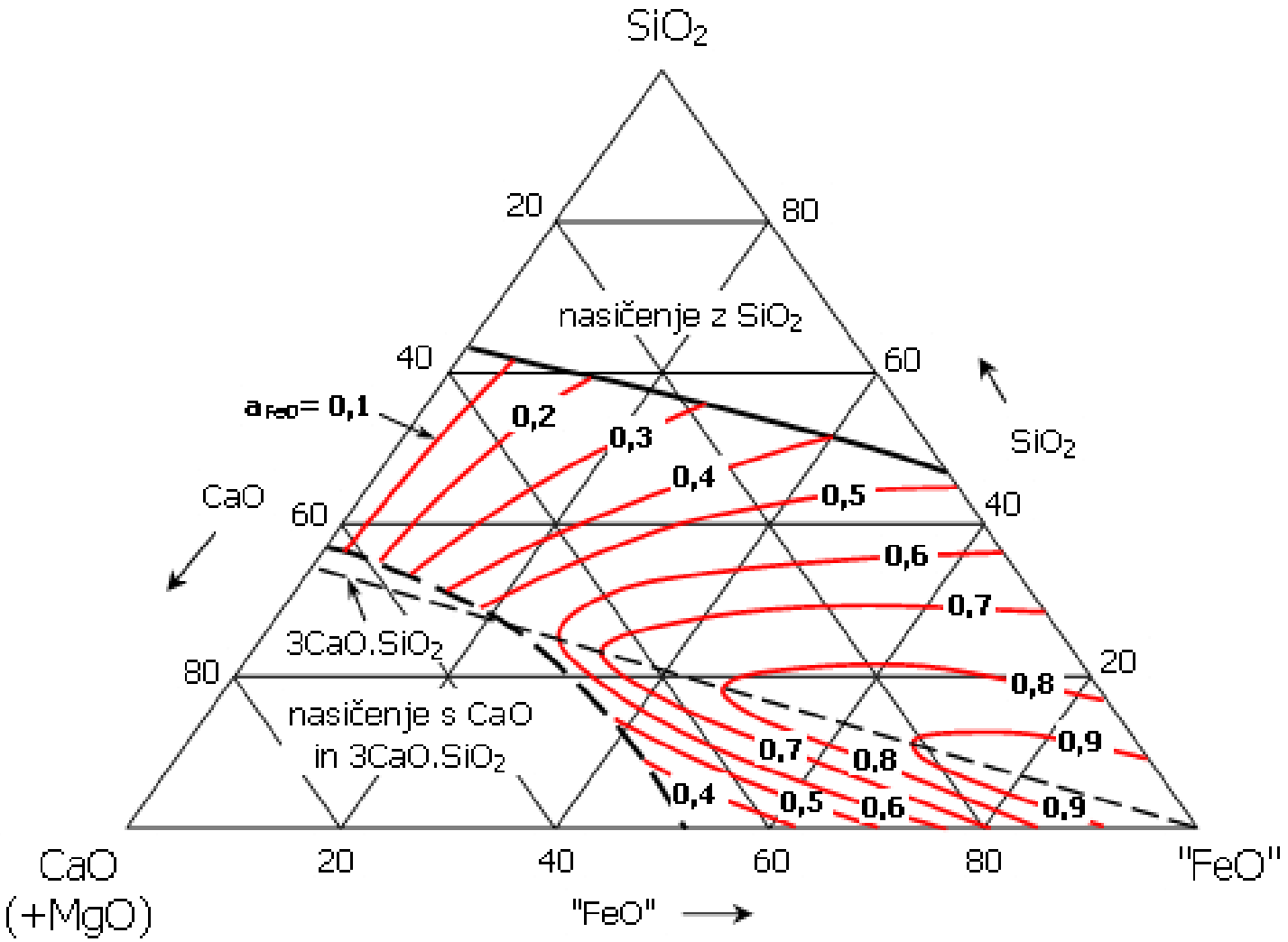
$FeO_{(l)}$ = Fe + [O]

Tako je pri **1600 °C**: **[mas% O] = 0,23 . a_{FeO}**

aktivnost v žlindri glede na čist in tekoč **FeO**

Žilavilna reakcija [C] + (FeO) = CO + [Fe] je endotermna, vpliva na izločanje oksidacijskih produktov, ki bi sicer ostali kot nekovinski vključki in pospešuje izločanje vodika in dušika.

Aktivnost **FeO** v žlindrah **SiO_2-CaO-FeO**, ki so v ravnotežju s tekočim železom pri **1600 °C.**



Najpomembnejša reakcija v jeklarstvu je **oksidacija ogljika** glede na enačbo:

[C] + [O] = CO $\Delta G^o = -22\,380 - 39{,}66\,T$ [J/mol]

Ravnotežna konstanta pri **1600 °C** je:

$$K = \exp\left(\frac{22380 + 39{,}66\,.\,1873}{8{,}3144\,.\,1873}\right) \approx 500$$

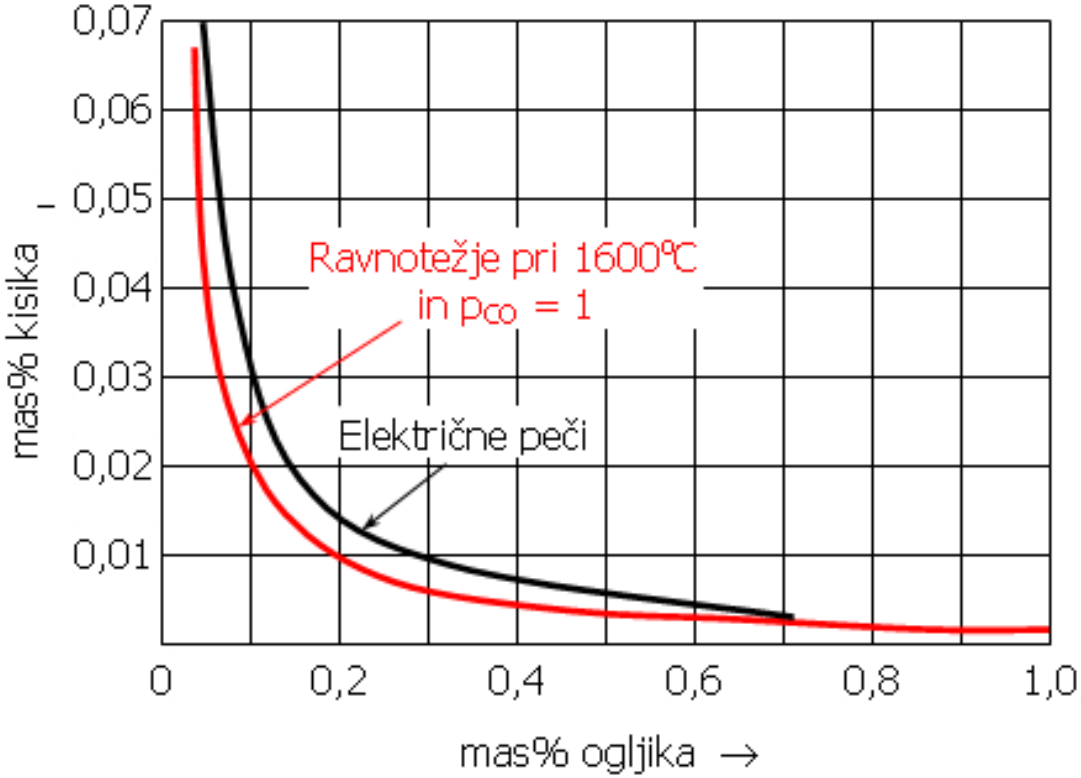
$$\frac{p_{CO}}{a'_C\,.\,a'_O} \approx 500 \qquad a'_C\,.\,a'_O = 0{,}002\,.\,p_{CO}$$

$$[mas\%\ C].f_C.[mas\%\ O].f_O = 0{,}002.p_{CO}$$

$$[mas\%\ C].[mas\%\ O] = \frac{0{,}002.p_{CO}}{f_C.f_O} \quad *$$

$$\boxed{[mas\%\ C].[mas\%\ \mathrm{O}] = 0{,}002.p_{CO}}$$

Odnos med količino raztopljenega ogljika in kisika v staljenem jeklu



Glede na reakcijo **CO + [O] = CO_2** vsebuje plin poleg **CO** dodatno še nekaj **CO_2**. Pri manjši količini ogljika (nizkoogljična jekla) je večja količina kisika v jeklu, ki je na razpolago za gornjo reakcijo. Tako se poveča tudi količina **CO_2**. Pri nizkoogljičnih jeklih lahko znaša delni tlak **CO_2** približno **10%** celotnega plinskega tlaka.

*

Oksidacija silicija v staljenem jeklu poteka po naslednji reakciji:

[Si] + 2 [O] = SiO_2 **ΔG^o = – 594 000 + 230,1 T** [J/mol]

Konstanta ravnotežja pri **1600°C** je: :

$$K = \exp\left(\frac{594000 - 230{,}1\,.\,1873}{8{,}3144\,.\,1873}\right) = 35185$$

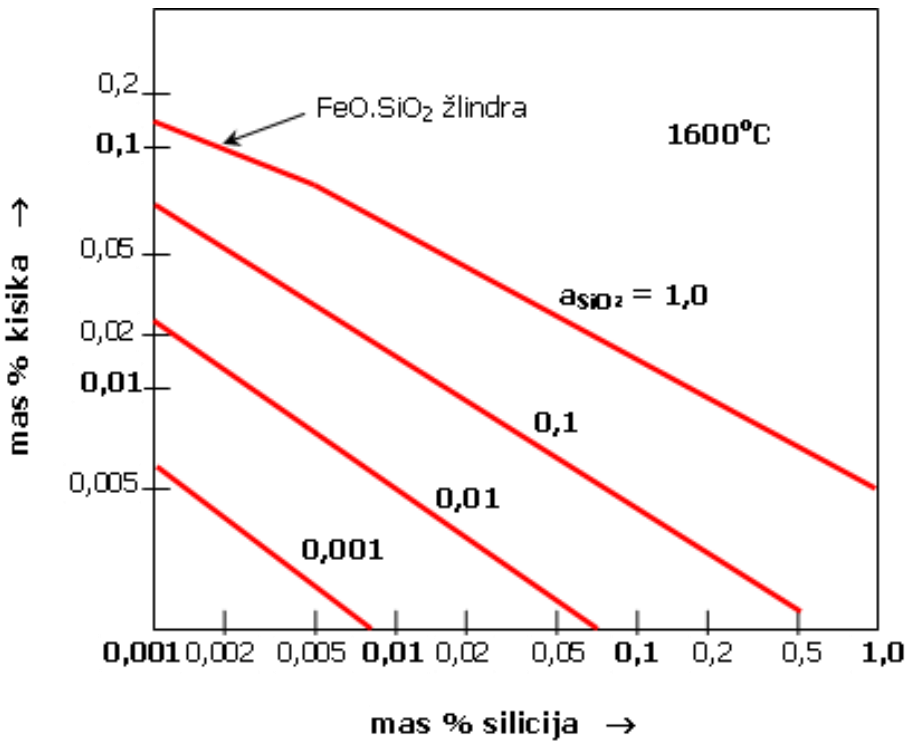
$$\frac{a_{SiO_2}}{[mas\%\ Si].[mas\%\ O]^2\,.\,f_{Si}.f_O^2} = 35185$$

$$[mas\%\ Si].[mas\%\ O]^2 = 2{,}8.10^{-5}.\frac{a_{SiO_2}}{f_{Si}.f_O^2} \quad *$$

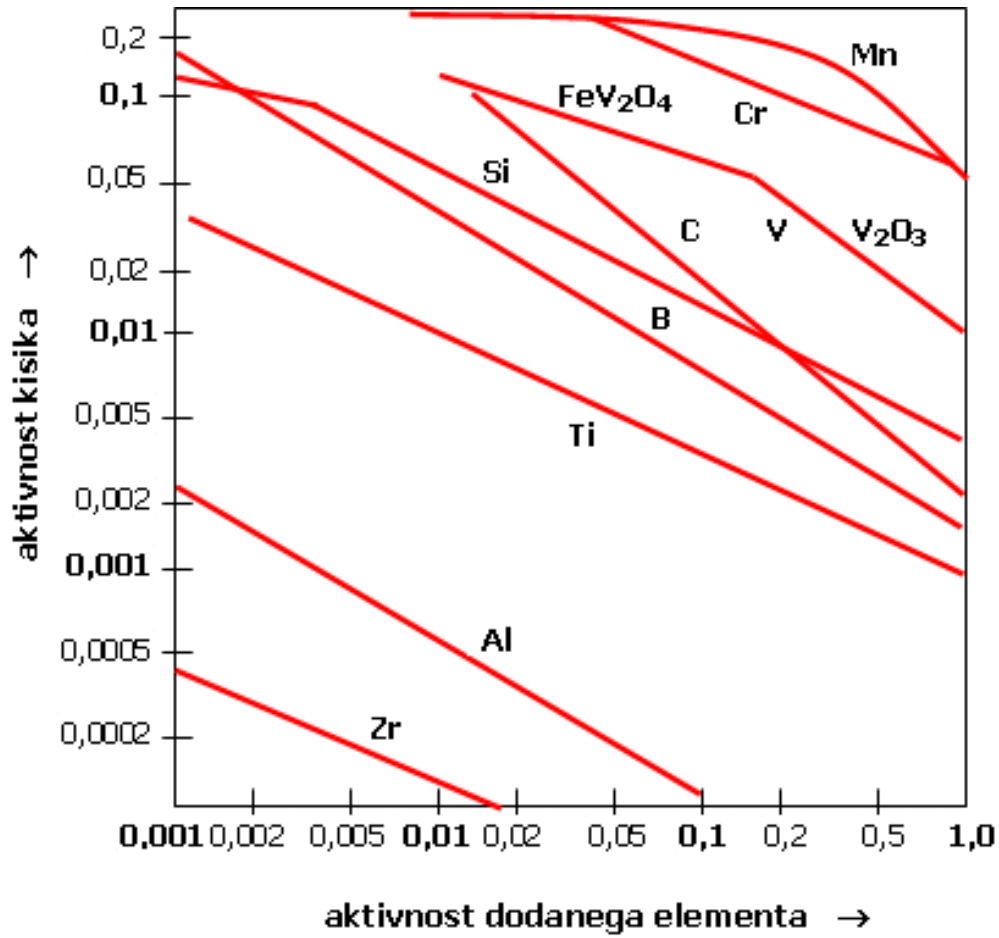
$$\boxed{[mas\%\ Si].[mas\%\ O]^2 = 2{,}8.10^{-5}.\ a_{SiO_2}}$$

*

Odnos med Si in O_2 v jeklu v odvisnosti od aktivnosti SiO_2 v žlindri



Primerjava dezoksidacijske moči posameznih elementov pri 1600 °C.
*



Oksidacijski produkt je lahko čisti oksid, kot sta to primer **SiO_2** in **TiO_2**, lahko pa je tudi kompleksni oksid, kot je **FeV_2O_4**. Tako kaže krivulja za vanadij prelom, kjer je pri **0,16 %** ravnotežna faza **FeV_2O_4** v ravnotežju z **V_2O_3**. Podobno ima mangan prelom pri **0,25 %**, kjer poteka pretvorba tekoče mešanice **FeO-MnO** v trdni **MnO**.

Plamenska rafinacija drugih kovin

Pri kovinah, kot sta baker in svinec, so aktivnosti raztopljenih elementov in ravnotežne konstante reakcij pri plamenski rafinaciji manj znane kot pri jeklu. Znan primer je oksidacija žvepla v bakru po naslednji reakciji:

[S] + 2 [O] = $SO_{2(g)}$

$$\frac{1}{K} = \frac{[mas\%\ S][mas\%\ O]^2}{p_{SO_2}} = 0,012$$

pri **1150 °C**

Pogoji za dobro plamensko rafinacijo: *

1.
2.
3.
4.

Dezoksidacija

Po odstranitvi ogljika, silicija in fosforja po oksidaciji oz. žilavenju vsebuje staljeno jeklo do **0,1 mas.% kisika**. Tako jeklo vsebuje preveč kisika, zato ga je treba odstraniti pred ulivanjem. Za to se uporabljajo **dezoksidanti**, kot so ferosilicij, feromangan, včasih silikomangan, ferotitan in aluminij.

Reakcijo dezoksidacije lahko pišemo: $\mathbf{x\,[Me]_{Fe} + y\,[O]_{Fe} = (Me_xO_y)_{žl}}$

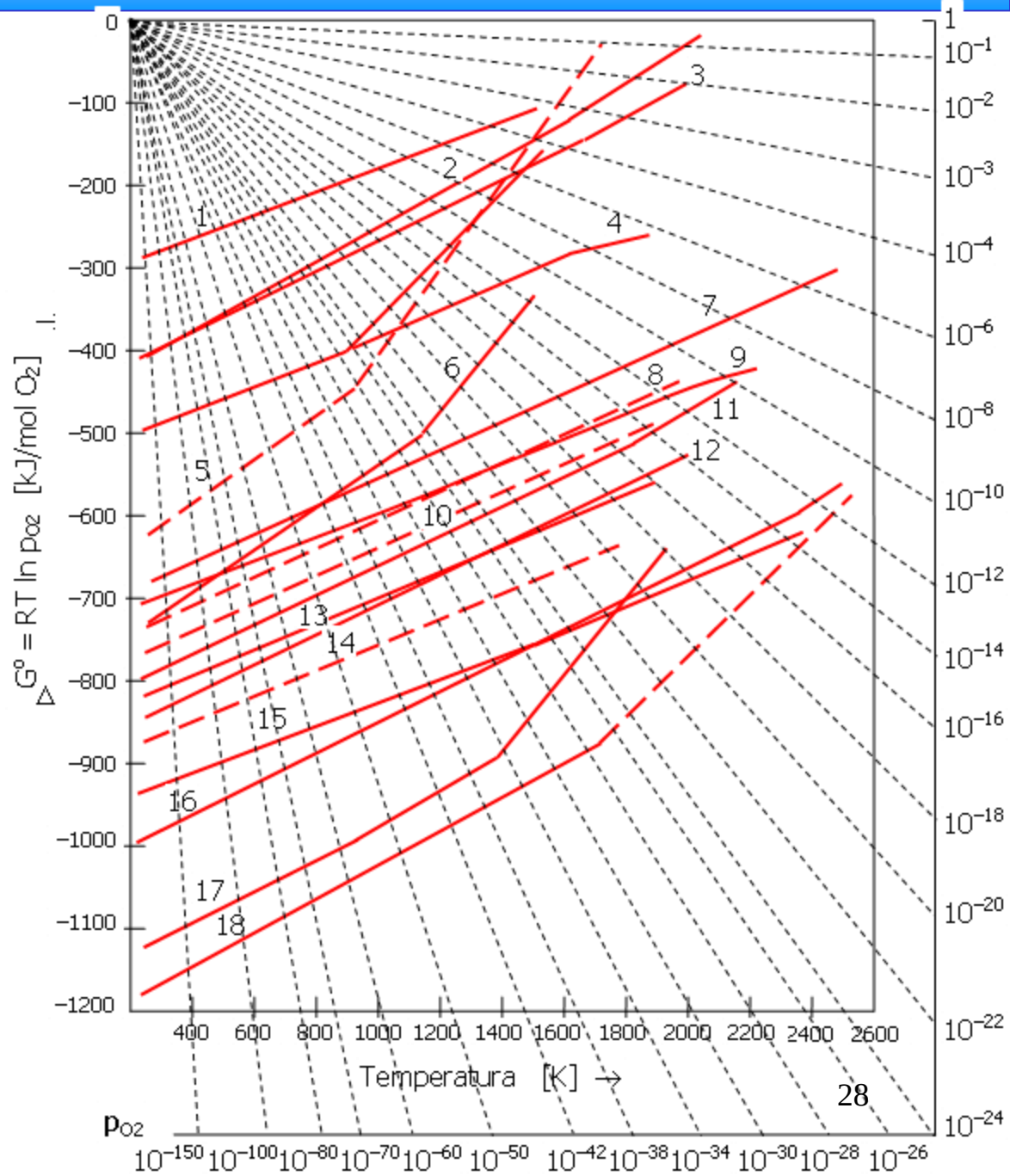
$$K = \frac{a_{Me_xO_y}}{a_{Me}^x . a_O^y} = \frac{\left(Me_xO_y\right)_{žl} . f_{Me_xO_y}}{\left[Me\right]_{Fe}^x . \left[O\right]_{Fe}^y . f_{Me}^x . f_O^y} = \frac{a_{Me_xO_y}}{a_{Me}^x . \left[O\right]_{Fe}^y . f_O^y}$$

$$\left[O\right] = \sqrt[y]{\frac{a_{Me_xO_y}}{K . a_{Me}^x . f_O^y}}$$

*

*Dezoksidacijska moč posameznih elementov v jeklu pri **1600 °C***

Štev. reakcije	Reakcija
1	$4\ Cu + O_2 = 2\ Cu_2O$
2	$2\ Ni + O_2 = 2\ NiO_2$
3	$2\ Co + O_2 = 2\ CoO$
4	$2\ Fe + O_2 = 2\ FeO$
5	$4\ K + O_2 = 2\ K_2O$
6	$4\ Na + O_2 = 2\ Na_2O$
7	$4/3\ Cr + O_2 = 2/3\ Cr_2O_3$
8	$Nb + O_2 = NbO_2$
9	$2\ Mn + O_2 = 2\ MnO$
10	$4/3\ V + O_2 = 2/3\ V_2O_3$
11	$Si + O_2 = SiO_2$
12	$Ti + O_2 = TiO_2$
13	$2\ V + O_2 = 2\ VO$
14	$4/3\ B + O_2 = 2/3\ BO_3$
15	$Zr + O_2 = ZrO_2$
16	$4/3\ Al + O_2 = 2/3\ Al_2O_3$
17	$2\ Mg + O_2 = 2\ MgO$
18	$2\ Ca + O_2 = 2\ CaO$



Razžveplanje

Žveplo v bakru se lahko odstrani z oksidacijo. Podobna reakcija žvepla v železu ni mogoča, ker se železo lažje oksidira kot žveplo. Žveplo v surovem železu ali v jeklu se lahko odstrani z **redukcijo**, t.j. s pretvorbo v sulfide, ki se raztapljajo v žlindri ali pa tvorijo ločene faze. * Sposobnost tekoče žlindre, da v določenem metalurškem procesu absorbira sulfid, lahko izrazimo s tkz. ***sulfidno kapaciteto***.

½ S_2 + CaO = CaS + ½ O_2

½ S_2 + O^{2-} = S^{2-} + ½ O_2

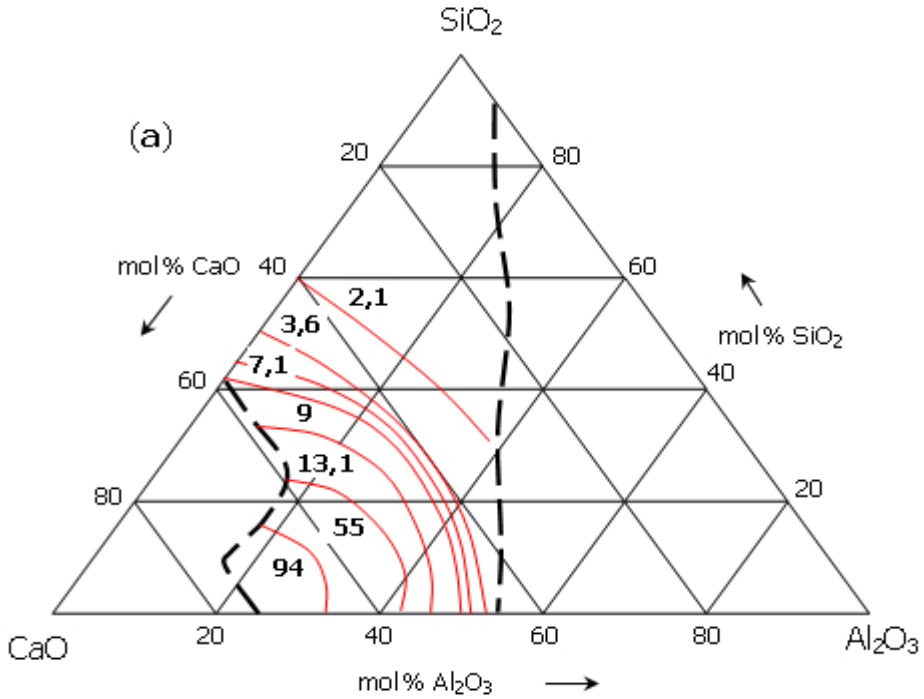
$$K = \frac{a_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}}$$

$$K = \frac{(mas\%\ S).f_S}{a_{O^{2-}}} \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}}$$

$$(mas\%\ S) = \frac{K\ .\ a_{O^{2-}}}{f_S} \cdot \sqrt{\frac{p_{S_2}}{p_{O_2}}}$$

$$(mas\%\ S) = C_S \cdot \sqrt{\frac{p_{S_2}}{p_{O_2}}}$$

C_S *sulfidna kapaciteta (zmogljivost) žlindre*
*



$$C_S = \frac{K.\,a_{O^{2-}}}{f_S}$$

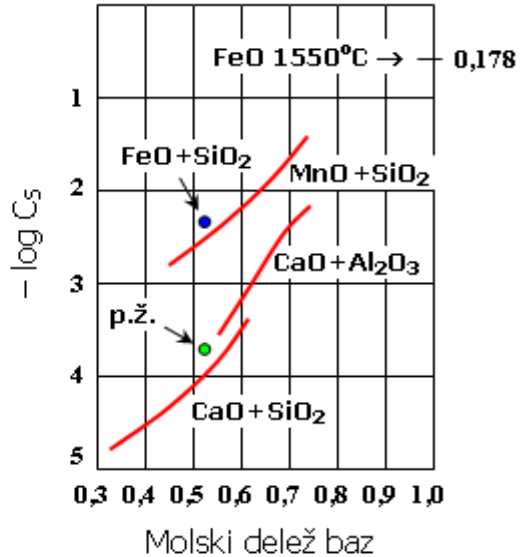
Sulfidna kapaciteta žlinder:

a. $C_S.10^4$ za žlindre SiO_2-CaO-Al_2O_3 pri 1650 °C

b. žlindre CaO-Al_2O_3, CaO-SiO_2 in MnO-SiO_2 pri 1500 °C

p.ž – plavžne žlindre

(b)



Vakuumska rafinacija

Če imajo nečistoče v kovini izrazit parni tlak, jih lahko oddestiliramo, kot npr. cink iz svinca. Destilacijo lahko tudi uporabimo, če ima glavna kovina visok parni tlak (rafinacija cinka). Končno lahko uporabimo destilacijo in odvod plinov tudi v primeru, da nehlapne nečistoče pretvorimo v hlapne spojine, kot je bilo to prikazano pri oksidaciji ogljika v jeklu in žvepla v bakru. Procesi rafinacije, pri katerih se razvijajo plini in pare, so izraziti pri zmanjšanem tlaku. Uporaba manjšega tlaka in vakuuma omogoča mnogo procesov rafinacije, ki ne bi bili mogoči pri atmosferskem tlaku, lahko se pa vrše tudi pri nižjih temperaturah.

Med vakuumskimi rafinacijskimi procesi sta prav posebno pomembna **dezoksidacija** in **razplinjenje staljenega jekla**. **Ogljik je precej slab dezoksidant** pri atmosferskem tlaku. Če povečamo dezoksidacijsko moč z nižjim tlakom, se bo reakcija **[C] + [O] = CO** pomaknila v desno. Tako je npr. pri tlaku $\mathbf{p_{CO} = 10^{-3}}$ produkt topnosti **[mas% C].[mas% O] = $\mathbf{2.10^{-6}}$**, kar pomeni, da je pri teh pogojih ogljik boljši dezoksidant kot aluminij.

*