

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХРОМОУГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОХРОМА

**В.П. Чернобровин, В.Б. Шмыга, Р.А. Хидиятов,
Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин**

В ферросплавной печи подводимый по электроду ток I проходит через дуговой разряд I_d , через металлический и шлаковый расплав I_p , а часть тока проходит через твердую токопроводящую шихту $I_{ш}$ (рис. 1).

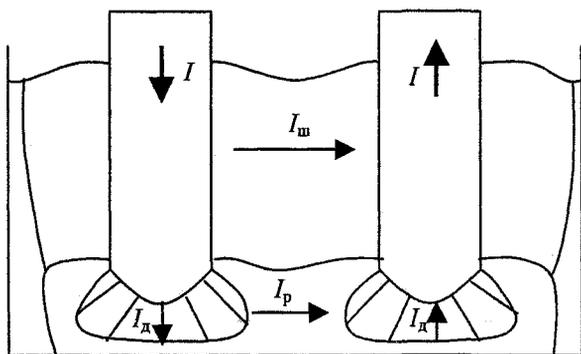


Рис. 1. Схема прохождения тока в рудовосстановительной печи

При непрерывном процессе дуга значительно развита, что обеспечивает высокую концентрацию тепловой энергии и необходимые температурные условия для восстановления оксидов и окончательного расплавления образующихся продуктов. В бездуговом режиме, когда печь работает, в основном, как печь сопротивления, тепловая энергия выделяется в большом объеме шихты и требуемая концентрация энергии не достигается. К числу процессов, в которых дуговой режим имеет большое значение для осуществления процессов образования жидких металла и шлака, их разделения и выпуска из печи, относится процесс выплавки феррохрома. Чем выше электросопротивление шихты, тем меньше доля тока через шихту и больше доля тока через дугу. Другое положительное влияние высокого электросопротивления заключается в следующем. Энергия, выделяемая в околосдуговом пространстве, должна быть сосредоточена в нижних слоях шихты. Это необходимо для прохождения теплового потока через весь слой шихты. В противном случае будут большие потери тепла. Оптимальные условия работы печи выполнимы при глубокой посадке электродов. При фиксированной силе тока более глубокая посадка соответствует более высокому сопротивлению шихты. Таким образом, сопротивление шихты является управляющим фактором развития дуги и посадки электродов. Автоматика ферросплавных печей рассчитана на работу для случая, когда сопротивление шихты не меньше какого-то определенного значения. При переходе через этот предел условия

развития дуги и глубокой посадки электродов не достигаются. Этим объясняется получение отрицательного результата в работе В.М. Меньпенина [1] и В.М. Гетманчука [2], где в качестве шихты использовали предварительно восстановленные хромитовые брикеты. Из экспериментальных результатов наших работ следует, что малым сопротивлением обладают даже незначительно восстановленные рудно-угольные брикеты.

Изменить сопротивление шихты можно варьированием природы и содержания углеродистого восстановителя, поскольку удельное электросопротивление именно этого компонента шихты изменяется в широких пределах: от нескольких Ом*м для коксика до миллиардов Ом*м для нефтяного кокса. Попытки заменить часть коксика нефтяным коксом приводят к падению производительности печей и увеличению удельных затрат электрической энергии [3]. Это объясняется тем, что нефтяной кокс является легко графитизируемым материалом. Графитизация обуславливает уменьшение удельной поверхности и соответственно химической активности углерода. Проблема повышения активности компонентов при углетермическом восстановлении в шихте феррохрома находит свое разрешение в применении хромоугольных брикетов. Использование шихты с различной долей таких брикетов позволит оптимизировать работу печей и будет гарантировать высокую степень развития восстановительных процессов.

В работе приведены результаты исследования зависимости электросопротивления хромоугольного брикета от температуры в интервале 20... 1000 °С. Для сравнительной оценки измерено сопротивление хромовой руды при комнатной температуре. Исследования выполнены для руды Песчанского месторождения Уфалейского массива. Для определения большой величины электросопротивления руды применена схема с делителем сопротивления (рис. 2). В качестве делителя использовали резистор первого класса точности. Образцом для измерения служил набор из рудных таблеток. Для их изготовления порошок руды фракции менее 0,4 мм прессовали в таблетки под давлением 1280 МПа. Электродами служили графитовые пластины, которые поджигались до достижения устойчивого показания омметра. Удельное электросопротивление хромовой руды оказалось равным 1650 ± 165 МОм*м.

Хромоугольный брикет имел состав, мас. %: 72,5 хромовой руды, 11 отходов электродного производства, 6 бентонита, 3,5 гидроокиси кальция. Количество углерода соответствовало стехиометрически

необходимому для реакций восстановления оксидов хрома и железа руды. Оптимальное количество оксида кальция, улучшающего условия восстановления и количество связующего были определены в предварительной серии опытов. Измельченные компоненты тщательно перемешивали и прессовали под давлением 1280 МПа в брикет общей длиной 15 мм. Исследование проводили на высокотемпературной установке в защитной среде аргона (рис. 3).

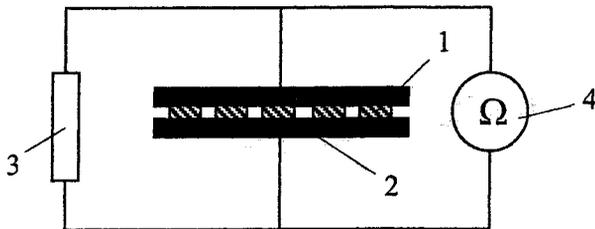


Рис. 2. Схема измерения сопротивления образцов хромоугольной руды. 1 - таблетки руды; 2 - графитовые токоподводы; 3 - дополнительное сопротивление; 4 - омметр

Для измерения применен 4-зондовый метод, позволяющий исключить влияние контактного сопротивления и измерять напряжение на фиксированном участке образца. Падение напряжения снималось на длине 10 мм образца цифровым вольтметром с точностью $\pm 0,1\%$. Для исключения влияния ЭДС, возникновение которой возможно между контактами, падение напряжения определялось при противоположных направлениях тока. Полученные данные представлены на рис. 4.

Брикет нагревали ступенчато с шагом 100 градусов от комнатной температуры до 1000 °С. Выдержка от 10 мин для низких значениях температуры до 2 минут для высоких была необходима

для достижения стабильных показаний вольтметра. Температуру измеряли термопарой ВР 5/20. Кривые *a, b, c, d* соответствует изменению электросопротивления образца в четырех последовательных циклах нагрева. В каждом цикле после нагрева до 1000 °С образец охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Значения изменения электросопротивления при охлаждении на графике не представлены. Относительная погрешность измерений составила 10 %. Проведен также эксперимент по определению температурной зависимости электросопротивления отходов графитации электродов (компонента хромоугольного брикета). Экспериментально полученные температурные зависимости для непрессованного углеродного материала представлены на рис. 5. Методика исследования аналогична методике, примененной для хромоугольного брикета.

Температурная зависимость электросопротивления (или электропроводности) хромоугольного брикета носит характер, близкий к таковому для полупроводников. В первом приближении эту зависимость можно описать следующим образом. Степень восстановления, хромоугольного брикета после достижения температуры 1000 °С со скоростью 15 °С/мин согласно дериватографическим данным составляет менее 1 %. Поэтому было принято, что в электропроводность брикета вносят вклад только углеродная и оксидная составляющие. В оксидную составляющую входят руда, бентонит и оксид кальция; а в углеродную - отходы графитации электродного производства. Электропроводность оксидов на несколько порядков ниже электропроводности углеродного материала, поэтому для описания электропроводности брикета

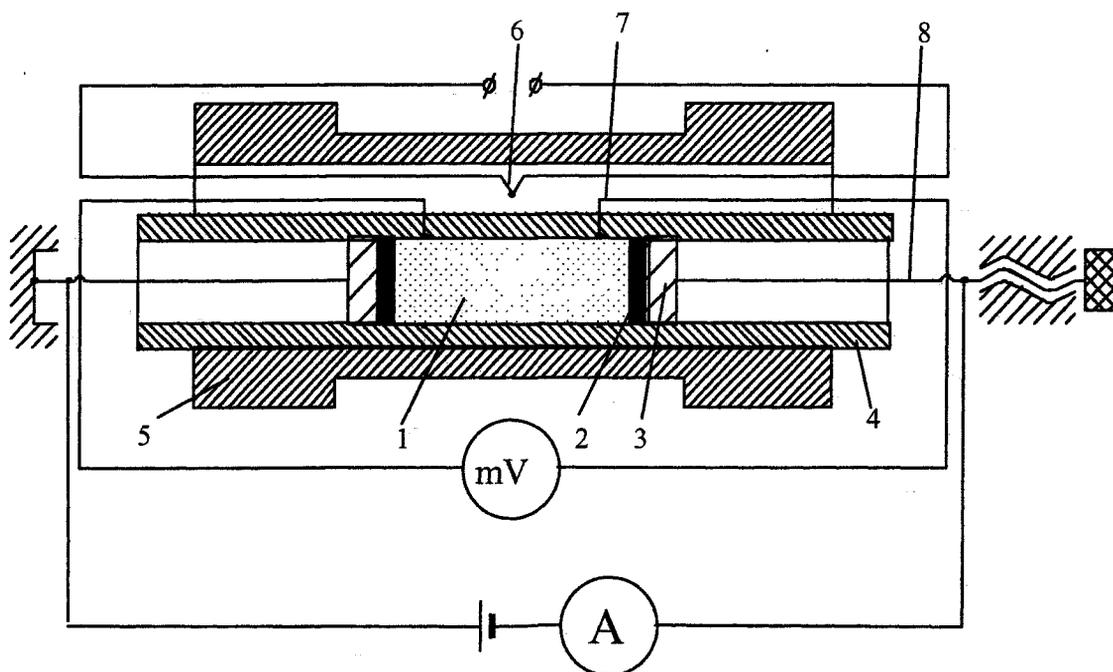


Рис. 3. Схема установки для измерения сопротивления хромоугольного брикета. 1 - хромоугольный брикет; 2 - контактная графитовая прослойка; 3 - молибденовый контакт; 4 - корундовая трубка; 5 - молибденовый нагреватель; 6 - термопара; 7 - вольфрамовые потенциалснимающие электроды; 8 - вольфрамовый токоподвод

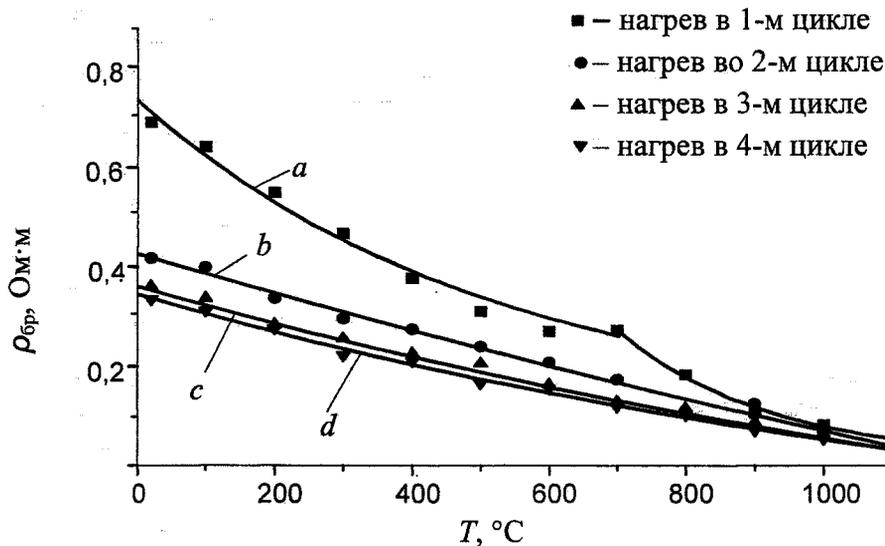


Рис. 4. Изменение удельного электросопротивления хромоугольного брикета при нагреве

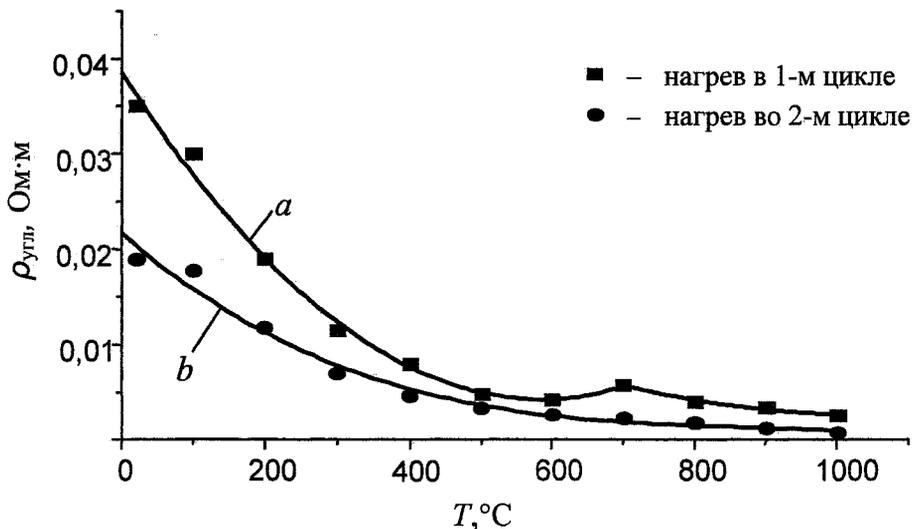


Рис. 5. Изменение удельного электросопротивления отходов графитации электродов при нагреве

можно воспользоваться формулой обобщенной проводимости для двухфазной статистической системы, когда одна из фаз является непроводящей [4]:

$$\sigma = (1 - 3/2C_0)\sigma_c, \text{ если } C_0 < 2/3, \quad (1)$$

где σ - электропроводность брикета; σ_c - электропроводность углеродной составляющей; C_0 - объемная доля оксидов в брикете

При определении объемных долей оксидной и углеродной составляющих в брикете, спрессованном под давлением 1280 МПа, приняли, что относительное увеличение плотности каждого порошкового компонента прямо пропорционально давлению прессования:

$$P_i = k_i(\rho_i/\rho_i^0 - 1), \quad (2)$$

где P_i - давление прессования компонента i ; k_i - коэффициент пропорциональности для компонента i ; ρ_i^0 , ρ_i - плотность компонента i в непрессованном состоянии и под давлением P_i соответственно.

Плотность компонентов в первоначальном (порошкообразном) состоянии:

$$\rho_o^0 = 2,39 \text{ г/см}^3, \rho_c^0 = 0,60 \text{ г/см}^3.$$

Плотность под давлением 1280 МПа: $\rho_o = 3,73 \text{ г/см}^3$, $\rho_c = 1,15 \text{ г/см}^3$.

Тогда $k_o = 1280/(3,73/2,39 - 1) = 2283 \text{ МПа}$, $k_c = 1280/(1,15/0,60 - 1) = 1396 \text{ МПа}$.

В смеси общее давление будет распределяться для отдельных компонентов пропорционально их объемной доле:

$$p_i = C_i P, \quad (3)$$

где C_i - объемная доля компонента i ; P - общее давление.

Приравнивая правые части уравнений (2) и (3), получаем:

$$C_i P = k_i(\rho_i/\rho_i^0 - 1).$$

Для нашей системы

$$C_o P = k_o(\rho_o/\rho_o^0 - 1), C_c P = k_c(\rho_c/\rho_c^0 - 1),$$

где объемные доли C_i связаны с массовыми [7] следующими соотношениями:

$$C_o = \frac{[O]/\rho_o}{[O]/\rho_o + [C]/\rho_c}; C_c = \frac{[C]/\rho_c}{[O]/\rho_o + [C]/\rho_c}.$$

Тогда, применяя метод итераций при решении системы уравнений:

$$\frac{88,3/\rho_0}{88,3/\rho_0 + 11,7/\rho_C} 1280 = 2283 \left(\frac{\rho_0}{3,73} - 1 \right);$$

$$\frac{11,7/\rho_C}{88,3/\rho_0 + 11,7/\rho_C} 1280 = 1396 \left(\frac{\rho_C}{1,15} - 1 \right)$$

определим ρ_0 , ρ_C и соответственно $C_0 = 0,65$ и $C_C = 0,35$.

Таким образом, согласно уравнению (1) имеем:
 $\sigma = (1 - 1,5 \cdot 0,65) \sigma_C = 0,025 \sigma_C$, так как $C_0 < 2/3$

или

$$\rho = 40\rho_C, \quad (4)$$

где ρ и ρ_C - электросопротивления брикета и углеродного материала; 40 - коэффициент пропорциональности К.

При сопоставлении температурных зависимостей сопротивлений хромоугольного брикета и углеродной составляющей выявлено, что характер зависимостей является идентичным (рис. 6).

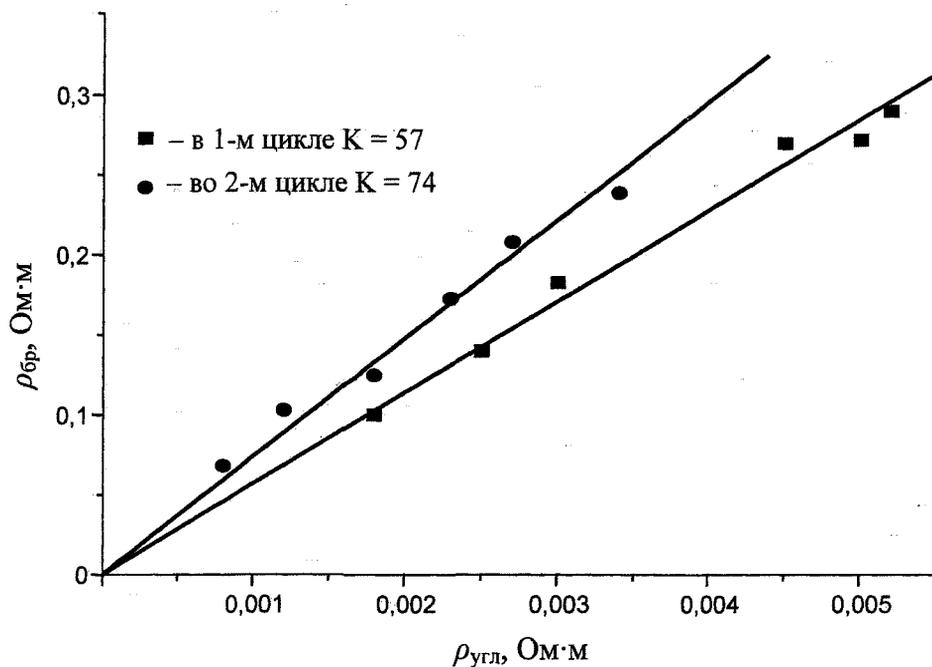


Рис. 6. Связь между удельными сопротивлениями хромо-угольного брикета и отходов графитации

Наблюдаемая при температуре выше 400 °С пропорциональность $\rho_{бр}$ и $\rho_{угл}$ подтверждает характер зависимости, определяемой формулой (4). Численное несоответствие коэффициента пропорциональности с экспериментальными данными обусловлено принятием ряда допущений: для экспериментального сопоставления $\rho_{бр}$ с $\rho_{угл}$ использовался непрессованный порошок отходов графитации, тогда как коэффициент К в формуле (4) вычислен для прессованного углеродного материала; формула (1) выводилась в работе [4] из предположения, что частицы компонентов имеют сферическую форму; проводимость оксидов в отличие от проводимости углеродного материала принималась равной нулю; объемные доли компонентов вычисляли косвенно с применением упро-

щенной модели деформации компонентов; формула (1) считалась применимой для концентраций, близких к критическим: $C_0 = 2/3$, $C_C = 1/3$.

Выводы:

1. Хромоугольный брикет имеет сопротивление примерно на 9 порядков меньше, чем хромовая руда и на 1-2 порядка больше, чем отходы графитации.

2. Сопротивление хромоугольного брикета и отходов графитации при нагреве до 1000°С уменьшается примерно на порядок.

3. После 3-го цикла нагрева зависимость электросопротивления хромоугольного брикета от температуры становится практически воспроизводимой. Это свидетельствует о прекращении превращений в брикете и установлении состояния, близкого к равновесному.

4. В первом приближении можно считать, что основной вклад в электропроводность брикета вносит углеродный компонент.

Литература

1. Подготовка хромитовых шихт при производстве феррохрома/ В.М. Меньшенин, В.М. Гетманчук, Р.Б. Сафиуллин и др.// Производство ферросплавов: Сб. научн. тр. № 18. - Челябинск: Металлургия, 1992. - С. 11-18.
2. Применение хромоугольных окатышей при производстве углеродистого феррохрома/ В.М. Гетманчук, В.С. Волков, В.Л. Колярицев и др.// Сб. трудов ЧЭМК, № 4. - М.: Metallургия, 1975. - С. 43-49.
3. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Metallургия, 1988. - 784 с.
4. Митюшев Е.А., Гельд П.В., Адамеску Р.А. Обобщенная проводимость и упругость макрооднородных гетерогенных материалов. - М.; Metallургия, 1992. - 145 с.