РЕТРОСПЕКТИВНІ НАУКОВІ ПРАЦІ ВЧЕНИХ КАФЕДРИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЇ

РОЗДІЛ 4

Ретроспективные научные труды ученых кафедры электрометаллургии

Retrospectives of the scientific works of scientists electrometallurgical Department

теория вольтовой дуги в применении к дуговым электрическим печам.

Проф. С. И. ТЕЛЬНЫЙ.

Среди различных потребителей электрической энергии в настоящее ремя имеют большое значение дуговые электрические печи для пере-авки и рафинирования металлов. Являясь крупным потребителем элек-ической энергии, они по своим свойствам и условиям работы значи-ельно отличаются от других потребителей. Несмотря на уже двадцати-ятилетний опыт их применения в заводских условиях, их свойства в ачестве потребителя электрической энергии еще недостаточно изучены, проектирование электрического оборудования для них ведется в зна-ительной мере ощупью, лишь на основании практических данных, кото-е не всегда дают возможность сразу и безошибочно подойти к реше-даже таких основных вопросов, как выбор напряжения и мощности ого трансформатора. Известно не мало примеров неудовлетворитель-ой работы печей из-за слишком низкого напряжения или недостаточной ощности печных трансформаторов. Но очень часто также мы наблю-ем и обратную картину: при печах устанавливаются трансформаторы с ольшим запасом мощности и с чрезмерно широкой возможностью регу-ирования напряжения, которой потом на практике совершенно не поль-уются, и печи работают на одной определенной ступени напряжения. аким образом сложность и дороговизна электрического оборудования казываются совершенно ненужными. Некоторые фирмы (особенно амери-анские) путем накопления практического материала стремятся подойти созданию стандартных типов печных установок, пытаясь превратить лектрическую печь в «плавильную машину»; однако, разнообразие метал-ургических условий работы не всегда можеть быт удовлетворено такого ода решением вопроса. Кроме того, чисто эмпирический путь развития лектроплавки приводит к возникновению известного рода рутины. В ка-стве примера можно указать на чрезмерно низкое напряжение, приме-емое для работы дуговых электрических печей. Опыт последних лет казал полную возможность значительного повышения напряжения.

Потребность в создании теории дуговых электрических печей вполне ела, и в последние годы появился ряд работ, посвященных теоретиче-у исследованию явлений в цепи дуговой электрической печи. К числу гносятся работы: Bergeon'a, Wotschke, Riecke и др.

b—ореол, окружающий внутреннюю часть дуги и, повидимому, представляющий место, где развиваются химические реакции между газами дуги и окружающей средой;

c—темный прослоек, отделяющий ореол от внутренней части дуги

d и e—положительный и отрицательный кратеры, представляющие раскаленные пятна на электродах, служащие основаниями внутренней фиолетовой части газообразного столба дуги.

Электрический ток в вольтовой дуге проводится не только светящимися раскаленными частями газообразного столба дуги, но и окружающими их на довольно большом расстоянии слоями газа, имеющими температуру не ниже 500° C.

Форма и степень развития различных частей вольтовой дуги зависят от многих условий, как то: материала электродов, длины и мощности дуги окружающей среды и проч. С увеличением силы тока площади обоих кратеров возрастают. Для дуги, горящей в воздухе между угольными электродами, Mrs. Ayrton[1]) установлена прямолинейная зависимость между квадратом диаметра положительного кратера и силой тока. По Granguist'у величина радиуса отрицательного кратера в зависимости от силы тока может быть выражена формулой:

$$r = a + bi$$

где коэффициенты a и b зависят от длины дуги. M. Reich[2]) для дуги длиною в 8 m/m. нашел:

$$a = 0{,}01 \text{ и } b = 0{,}009,$$

если радиус кратера выражен в см. и сила тока в амперах.

Что касается температуры различных частей вольтовой дуги, то установлено, что температура кратеров дуги не зависит от силы тока и длины дуги и определяется главным образом характером электродов. При угольных электродах температура кратера катода 3140° abs, а кратера анода 3700° abs[3]). Определение температуры газообразного столба дуги представляет большие трудности. Предполагают, что она лежит между 4000 и 6000°. Постоянство температуры кратеров, как увидим дальше, имеет важное значение для теории вольтовой дуги.

Переходя к рассмотрению зависимости между напряжением, силой тока и длиной дуги и влияния на нее различных факторов, как то: изменения температуры в печи, характера электродов и проч., необходимо отметить, что именно эта зависимость должна служить основой при проектировании печи и всех обслуживающих ее устройств: трансформаторов, сети, регуляторов и проч. Электрические печи в заводских условиях работают почти исключительно на переменном токе; поэтому нашей целью должно быть выяснение свойств дуги переменного тока; но так как в

---

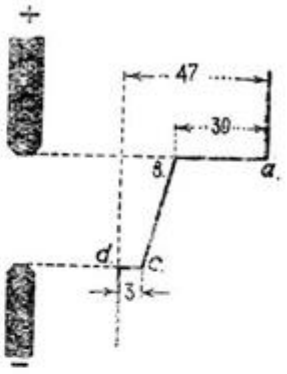
[1]) H. Ayrton. „The electric arc", стр. 159.

[2]) M. Reich. Phys. Ztschr. J. 1906 стр. 73.

[3]) B. Monasch. „Der elekrische Lichtbogen", стр. 142.

основе последней лежит все же явление вольтовой дуги постоянного тока и так как явления в ней проще и лучше изучены, то естественно начать с рассмотрения дуги постоянного тока.

По исследованиям S. P. Thompson'a [1]), падение напряжения в дуге распределяется следующим образом (см. рис. 2): при переходе от положительного полюса дуги к газообразному столбу наблюдается резкое падение напряжения (отрезок a b)—анодное падение напряжения, составляющее при дуге между угольными электродами около 39 вольт. Дальше, по мере удаления от анода, напряжение падает постепенно, пропорционально удалению от анода (прямая b c). Наконец, у отрицательного электрода наблюдается опять резкое падение напряжения—катодное падение напряжения (отрезок c d), составляющее около 5,0 вольт. Таким образом полное напряжение дуги e выражается суммой трех величин: e_a—анодное падение напряжения, $e_к$—катодное падение напряжения и $e_д$—падение напряжения в газообразном столбе дуги. Первые две от силы тока и длины дуги не зависят, а последняя возрастает с увеличением длины дуги и уменьшается с увеличением силы тока.



Фиг. 2.

По Steinmetz'y [2]) полная мощность дуги $p = ei$ может быть представлена состоящей из двух частей: $p_0 = e_0 i$, расходуемой у электродов, и $p_д = e_д i$, расходуемой в газообразном столбе дуги. Положим, что количество паров, образующих дугу (об'ем газообразного столба дуги), или, что все равно, при заданной длине дуги среднее сечение дуги пропорционально силе тока. Тогда мощность, расходуемая на нагревание электродов и испарение вещества их, пропорциональная сечению дуги, может быть принята пропорциональной силе тока

$$p_0 = a \,.\, i = e_0 i$$

Откуда получаем, что напряжение e_0, расходуемое на электродах, не зависит от силы тока:

$$e_0 = a = \text{Const.}$$

Мощность $p_д = e_д i$, расходуемая в газообразном столбе дуги, определяется условиями конвекции и радиации тепла с его поверхности, и потому пропорциональна поверхности, т.-е. диаметру газообразного столба дуги d, умноженному на длину дуги l, или, точнее, на длину дуги, увеличенную на очень малую величину c, отвечающую теплу, уходящему через электроды:

$$p_д = k_1 \; d \; (l + c)$$

---

[2]) S. P. Thompson. El. Rev. 37. 1895, стр. 572.

[1]) C. Steinmetz. „Radiation Ligth and Jllumination". стр. 137—146.

Так как диаметр дуги пропорционален корню квадратному из сечения дуги, а последнее мы приняли пропорциональным силе тока, то

$$p_\partial = k\sqrt{i}\,(l + c) = e_\partial i$$

Откуда

$$e_\partial = \frac{k.(l + c)}{\sqrt{i}}$$

Таким образом полное напряжение дуги:

$$e = e_0 + e_\partial = a + \frac{k.(l + c)}{\sqrt{i}}$$

Для угольных электродов: $a = 36$; $k = 51$ и $c = 0{,}8$.

Формула Steinmetz'а не согласуется с практическими данными при больших силах тока. Действительно, из нее следует, что при больших силах тока напряжение дуги почти не меняется с изменением длины дуги, так как член $\frac{k.(l + c)}{\sqrt{i}}$ при этом очень мал. Между тем, регулирование дуговых электрических печей основано именно на изменении напряжения дуги с изменением ее длины. На этом основано действие всех автоматических регуляторов при дуговых электрических печах.

Недостаток формулы Steinmetz'а можно об'яснить таким образом: Катодное и анодное напряжения представляют собою электродвижущие силы термо-ионного характера; поэтому вполне естественно, что они зависят от температуры кратеров, но не связаны с размерами их. Так как температуры кратеров ни от силы тока, ни от длины дуги не зависят, то и величина катодного и анодного напряжения остаются постоянными при изменении этих факторов. Что касается падения напряжения в газообразном столбе дуги, то Steinmetz ставит его в зависимость исключительно от температурных условий. Между тем, газообразный столб дуги представляет проводник, совершенно аналогичный металлическому проводнику, или, еще лучше, электролиту, в котором ток создается переносом ионов. В газообразном столбе дуги влияние температуры несомненно значительно сильнее, чем в других проводниках, потому что здесь приходится иметь дело со столь высокими температурами, что сама температура является ионизирующим агентом; тем не менее и в этом случае следует рассматривать сопротивление, а следовательно, и падение напряжения, состоящим из двух слагаемых:

$$e_\partial = e_1 + x$$

где $e_1 = \rho\frac{l}{q}i$, а x — поправочный член, зависящий от температуры. Рассматривая первый член, необходимо помнить, что, в отличие от обычных проводников, сечение газообразного столба дуги зависит от силы тока и, по предположению Steinmetz'а, прямо пропорционально ей; поэтому $e_1 = \beta l$,

т.-е. не зависит от силы тока и прямо пропорционально длине дуги. Величина x определяется многими условиями. Она зависит от мощности дуги, ее длины, сечения, условий отдачи тепла с поверхности и проч. Установить теоретически функциональную зависимость для нее трудно, поэтому напишем в общем виде:

$$x = f\ (i,\ l, \ldots)$$

Таким образом для полного напряжения дуги получаем выражение:

$$e = \alpha + \beta l + f\ (i,\ l, \ldots)$$

Зависимость, выражаемая последним членом, может быть установлена путем сравнения с формулой Mrs. Ayrton, полученной на основании очень подробных и весьма тщательных экспериментальных исследований вольтовой дуги:

$$e = \alpha + \beta l + \frac{\gamma + \delta l}{i}$$

Числовые значения коэффициентов: α, β, γ и δ приведены в прилагаемой таблице [1]).

Таблица 1.

Электроды +	Электроды —	α	β	γ	δ	Примечание
C	C	38	1.6	19	12.6	Дуга в воздухе
Cu	C	14.6	2.4	33 6	7.0	„
Fe	C	12.6	2.0	24.3	1.0	„
Fe	Fe	18.5	4.0	18.5	4.0	„
Cu	Cu	17.4	3.6	18.3	10.8	„
Cu	Cu	22.2	1.5	31.1	5.2	+ охлаждался
Cu	Cu	18.0	17.5	52.1	3.4	— охлаждался
Cu	C	21.4	3.5	4.3	86.4	Дуга в водороде
Al	C	8.45	7.1	84.5	85.0	„

В условиях дуговых электрических печей, где приходится иметь дело с силой тока, измеряемой тысячами ампер, членом $\frac{\gamma + \delta l}{i}$ в формуле Mrs. Ayrton можно пренебречь и для напряжения дуги получаем формулу:

$$e = \alpha + \beta l$$

т.-е. напряжение дуги не зависит от силы тока и находится в линейной зависимости от длины дуги.

Исследованиями проф. Миткевича установлено, что в основе явления вольтовой дуги лежит излучение электронов раскаленной поверхностью кратера катода. Количество электронов, излучаемое в единицу времени единицей поверхности кратера, зависит от его температуры. Это послужило основанием Th. Simon'у [2]) положить в основу предложенной им

[1]) W. Upson. „Observations on the Electric Arc". Phil. Mag. 14. 126. 1907.

[1]) Th. Simon. Phys. Ztschr. 1905, стр. 297. См. также Jahrbuch der drahtl. Telegrapie, 1908, стр. 28.

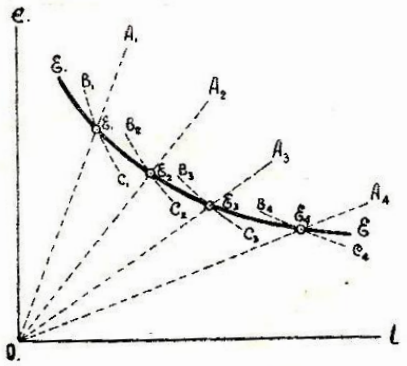
теории вольтовой дуги представление о тепловом состоянии кратера катода, которое характеризуется произведением из площади кратера F на его температуру T. Сопротивление дуги $r = \frac{e}{i}$ определяется величиной (FT); поэтому

$$\frac{e}{i} = f\,(FT) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

С другой стороны кратер катода поддерживается в раскаленном состоянии за счет тепла, развиваемого в дуге электрическим током, т.-е.

$$FT = f_1\,(ei)$$

Положим, что при установившемся горении дуги, когда FT, e и i в течение продолжительного времени остаются постоянными, на поддержание кратера в раскаленном состоянии расходуется некоторая часть σ мощности дуги. Условием постоянства теплового состояния кратера является существование на нем теплового равновесия: количество тепла, получаемое им в единицу времени, должно быть равно количеству тепла, теряемому им за тот же промежуток времени. Th. Simon принимает, что эта потеря пропорциональна (FT). Тогда условием установившегося горения дуги будет равенство:



Фиг. 3.

$$\sigma \,.\, ei = \delta\,(FT)$$

откуда

$$ei = \frac{\delta}{\sigma}\,(FT) = w\,(FT) \quad . \; . \; . \; . \; (2)$$

Исключая величину (FT) из уравнений (1) и (2), получим зависимость

$$e = f\,(i)$$

названную Th. Simon'ом статической характеристикой вольтовой дуги. Для графического построения кривой, выражающей эту зависимость, Th. Simon рассуждает таким образом: положим, что, изменяя e и i, мы каким-либо способом (отнимая или подводя тепло извне) будем поддерживать величину (FT) постоянной, тогда и сопротивление дуги $\frac{e}{i} =$ (FT) будет оставаться постоянным. Вольтова дуга в этом случае будет обладать свойствами проводника с постоянным сопротивлением, и потому зависимость e от i может быть изображена прямой OA (см. рис. 3). С другой стороны, по уравнению (2) при (FT) = Const получаем другую зависимость между e и i, а именно ei = Const, выражаемую гиперболой BC. Точка пересечения E кривой BC с прямой OA, удовлетворяющая обоим уравнениям

(1) и (2), представляет точку статической характеристики, отвечающую заданной величине (FT). Повторяя то же построение для других значений (FT), найдем произвольное число точек статической характеристики EE.

Принимая во внимание, что статическая характеристика по Ayrton выражается формулой:

$$e = a + \frac{b}{i} \quad (\text{при } l = \text{Const})$$

не трудно получить, что

$$r = \frac{e}{i} = f(FT) = \frac{a^2 w \,.\, (FT)}{\{w\,(FT) - b\}^2} \text{ [1]}$$

По теории Th. Simon'a, с увеличением коэффициента w (формула 2) статическая характеристика перемещается вверх, т.-е. каждой данной величине силы тока отвечает более высокое напряжение; поэтому всякий фактор, вызывающий увеличение δ или уменьшение σ, повышает напряжение дуги. Величина δ определяет потерю тепла кратером катода и потому возрастает с увеличением теплопроводности электрода. Коэффициент σ показывает распределение тепла между кратерами и газообразным столбом дуги и потому уменьшается с увеличением длины дуги, с увеличением теплоемкости и теплопроводности среды, окружающей дугу. Таким образом, факторами, повышающими напряжение дуги, должны быть: увеличение теплопроводности электродов (дуга между металлическими электродами), охлаждение электродов, увеличение длины дуги, увеличение теплоемкости и теплопроводности среды, окружающей дугу (дуга в водороде). Все эти выводы хорошо согласуются с опытными данными.

Что касается влияния температуры окружающего дугу пространства, то попытки экспериментального выяснения этого вопроса приводили исследователей к противоречивым результатам [2]). С точки же зрения теории Th. Simon'a влияние этого фактора совершенно ясно, и практика работы дуговых электрических печей приводит также к определенным выводам. Действительно, при заданной мощности дуги e i с повышением температуры окружающего дугу пространства потеря тепла кратерами уменьшается, и коэффициент δ убывает. Распределение тепла при этом между анодом, катодом и газообразным столбом дуги остается прежним, т.-е. величина σ не изменяется; поэтому коэффициент w уменьшается, и напряжение дуги падает. Или, другими словами, для поддержания e и i постоянными с повышением температуры окружающего дугу пространства необходимо увеличивать длину дуги. Это вполне подтверждается данными о работе дуговых электрических печей. Примером может служить работа печи Stassano, в которой приходится увеличивать длину дуги от 100 м/м. при пуске до 300 м/м. перед выпуском металла. Другим примером может служить неустойчивость горения дуг при открывании дверок и загрузке большого количества металла, резко понижающем температуру в печи.

---

[1]) K. W. Wagner. „Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger", стр. 24.

[2]) См. B. Monasch. „Der elektrische Lichtbogen", стр. 54—57.

Выражая зависимость между напряжением и длиной дуги формулой Frölich'a.

$$e = m + nl$$

где

$$m = \alpha + \frac{\gamma}{i} \quad \text{и} \quad n = \beta + \frac{}{i}$$

по Ayrton, проф. Г. Е. Евреинов[1]) на основании опытов над электрической печью постоянного тока с вращающейся вольтовой дугой нашел, что сумма анодного и катодного падения напряжения возрастает с температурой линейно

$$m = m_0 + \mu T$$

причем в условиях опыта

$$\mu = 5{,}5 \,.\, 10^{-3}$$

Градиент потенциала в газообразном столбе дуги с повышением температуры в печи убывает также линейно

$$n = n_0 - \eta \,.\, T$$

причем

$$\eta = 0{,}45 \,.\, 10^{-3}$$

В печи с вращающейся дугой анодом служил графитовый тигель, причем кратер анода непрерывно перемещался по внутренней поверхности тигля. Естественно, что при этом температура тигля оказывала влияние на величину анодного напряжения.

В печи с неподвижной дугой температура кратера анода должна оставаться постоянной и с повышением температуры в печи должна лишь увеличиваться площадь кратера. Таким образом для неподвижной дуги мы должны принять

$$m = \text{Const}$$

и потому зависимость между напряжением дуги, ее длиной и температурой в печи может быть выражена формулой:

$$e = m + (n - \eta T)\, l$$

Так как при больших силах тока

$$m = \alpha \quad \text{и} \quad n = \beta$$

то окончательно получаем:

$$e = \alpha + (\beta - 0{,}45 \,.\, 10^{-3}\, T)\, l$$

где коэффициенты α и β берутся из таблицы (стр. 17). Конечно, эта формула не может претендовать на большую точность, тем не менее порядок величин, которые она дает, соответствует действительно имеющим место.

---

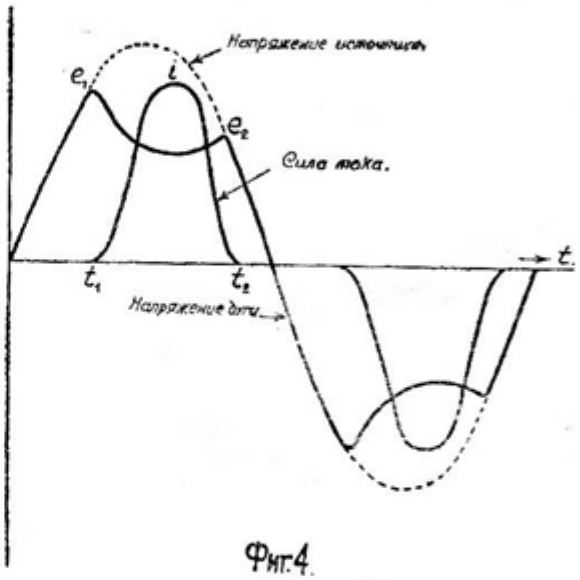
[1]) Г. Е. Евреинов. Изв. Екат. Горн. Инст. Юбил. выпуск, стр. 388.

ВОЛЬТОВА ДУГА ПЕРЕМЕННОГО ТОКА.

При переменном токе подводимое к дуге напряжение источника изменяется во времени по величине и направлению периодически

$$e = E_m \ \mathrm{Sin}\ \omega t$$

Статическая характеристика вольтовой дуги показывает, что последняя может существовать лишь при напряжении большем некоторой определенной величины; пока подводимое к дуге напряжение меньше этой величины, дуга гореть не может, и сила тока в ней равна нулю. Поэтому, вообще говоря, вольтова дуга переменного тока не представляет собою явления непрерывного. На рис. 4 изображены осциллограммы тока и напряжения в дуге переменного тока. Они показывают, что, пока напряжение источника не достигнет некоторой определенной величины $e = e_1$, дуга не горит, сила тока в ней равна нулю и напряжение между электродами равно напряжению источника. В момент, когда $e = e_1$, дуга возникает. При дальнейшем возрастании напряжения источника сила тока постепенно повышается, напряжение же между электродами постепенно падает, что находится в соответствии с тем, что дает статическая характеристика. Достигнув максимальной величины $i = i_m$, сила тока начинает убывать, напряжение дуги при этом постепенно повышается, но возрастание напряжения при уменьшении тока происходит медленнее, чем понижение его при возрастании силы тока. Наконец, когда напряжение достигнет некоторой величины $e = e_2$, горение дуги прекращается, сила тока становится опять равной нулю, и напряжение на электродах равно напряжению источника. Напряжение e_1 в момент возникновения дуги выше, чем напряжение e_2 в момент прекращения горения дуги. Это об'ясняется неодинаковым тепловым состоянием кратеров дуги в эти моменты: к моменту возникновения дуги электроды за время предшествовавшего перерыва горения дуги успевают охладиться, к моменту же погасания дуги они, наоборот, сильно разогреваются.



Фиг. 4.

Таким образом и сила тока, и напряжение в вольтовой дуге переменного тока изменяются во времени по кривым, значительно отличающимся от синусоид, и потому вольтова дуга переменного тока всегда обладает коэффициентом мощности

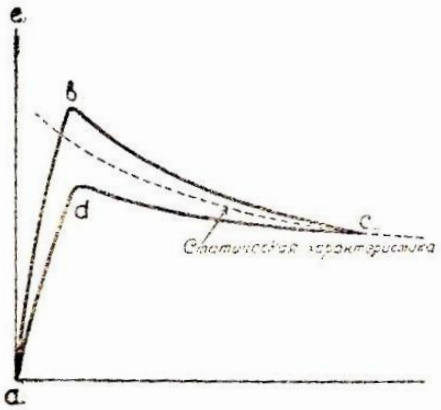
$$\eta = \frac{w_{cp}}{e_{ef}\, i_{ef}},$$

где

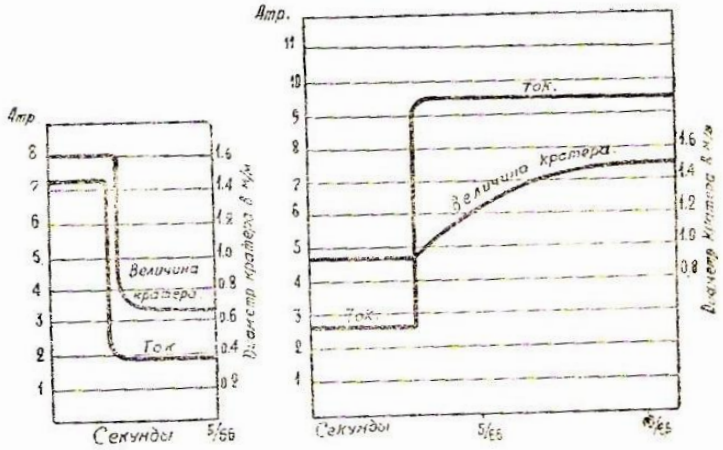
$$w_{cp} = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} i \,.\, e \,.\, d\omega t \,;\; e_{ef} = \sqrt{\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} e^2 \,.\, d\omega t} \text{ и } i_{ef} = \sqrt{\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} i^2 \,.\, d\omega t}$$

меньшим единицы.

Исходя из осциллограмм тока и напряжения (рис. 4), можно построить зависимость между мгновенными значениями тока и напряжения дуги. Эту зависимость Th. Simon называет динамической характеристикой дуги. Она состоит, как видно из рис. 5, из ветвей bc и cd, отвечающих горению дуги, и ветвей ab и ad, когда дуга не горит и ток в цепи об-



Фиг. 5.



Фиг. 6

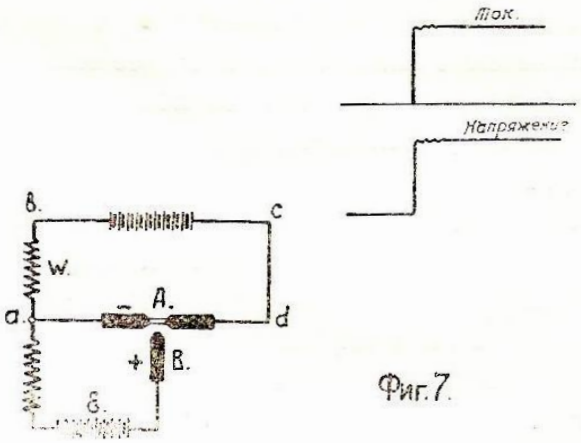
условлен остаточной электропроводностью газообразного столба дуги. Этот ток ничтожно мал по сравнению с током при горении дуги и оказывает ничтожное влияние на форму кривых тока и напряжения. Гораздо больший интерес представляет рассмотрение ветвей bc и cd динамической характеристики.

Вообще говоря, ветвь bc, отвечающая периоду нарастания силы тока в дуге, лежит выше ветви cd, отвечающей периоду убывания тока. Причиною этому служит то, что во вторую половину процесса электроды и газообразный столб дуги нагреты сильнее, чем в первую. Здесь проявляется известная инерция в изменениях теплового состояния дуги, что послужило основанием Th. Simon'у ввести понятие о тепловом гистерезисе в вольтовой дуге переменного тока.

M. Reich [1]), фотографируя при помощи кинематографического аппарата кратеры вольтовой дуги при быстрых изменениях силы тока в дуге

[1]) M. Reich. Phys. Ztschr. 1906. 7. 3. стр. 73.

нашел, что действительно тепловое состояние кратеров (величина их площади) в своих изменениях отстают от силы тока в дуге (см. рис. 6). Возникает интересный вопрос: насколько быстро следуют изменения электропроводности газообразного столба дуги за изменением теплового состояния кратеров. Ответ на этот вопрос дает опыт M. Reich'a, схема которого и полученный результат показаны на прилагаемом рисунке [1]) (см. рис. 7). Этот опыт показывает, что электропроводность газообразного столба дуги следует за изменением теплового состояния кратеров такой скоростью, что уловить ее на опыте невозможно.



Фиг. 7.

На основании этого явление теплового гистерезиса в вольтовой дуге переменного тока об'ясняется следующим образом: при возрастании силы тока в дуге площадь кратера катода, а с нею и электропроводность газообразного столба дуги, во всякий момент меньше, чем при стационарном горении дуги при той же силе тока; поэтому кривая динамической характеристики лежит выше кривой статической характеристики. По мере приближения силы тока к максимуму изменение площади кратера совершается все медленнее, и величина его приближается к величине, отвечающей стационарной дуге. Динамическая характеристика поэтому постепенно приближается к статической. При уменьшении силы тока величина кратера во всякий момент больше, чем то отвечает стационарному горению дуги, электропроводность газообразного столба больше и кривая динамической характеристики лежит ниже кривой статической характеристики. К моменту возникновения дуги остывающий во время перерыва горения дуги кратер не успевает совершенно исчезнуть, и потому возникновение дуги возможно. Чем больше мощность дуги и чем короче промежуток времени, в течение которого дуга не горит, тем большую величину имеет кратер к моменту возникновения дуги, тем большее количество электронов он излучает, тем меньше сопротивление газообразного столба дуги и тем меньше напряжение в момент возникновения дуги. В момент прекращения горения дуги кратер имеет большую величину, чем в момент возникновения дуги, чем об'ясняется неодинаковое напряжение в эти моменты.

В вольтовой дуге переменного тока, как и в вольтовой дуге постоянного тока, напряжение дуги во всякий момент слагается из трех величин: анодного падения напряжения, катодного падения напряжения и напря-

[1]) Изменение теплового состояния кратера A достигалось внезапным изменением силы тока в цепи abcd.

жения в газообразном столбе дуги. Катодное и анодное падение напряжения в дуге постоянного тока не зависят от силы тока. Описанный выше опыт M. Reich'a показывает, что и в дуге переменного тока анодное падение напряжения нужно считать постоянным. Действительно, в условиях опыта при внезапном изменении силы тока тепловое состояние кратера анода отстает от тока. Если бы изменение теплового состояния кратера анода было связано с изменением анодного падения напряжения, то последнее также должно было бы изменяться более плавно, чем изменение силы тока, и общее напряжение дуги изменялось бы по более плавной кривой, чем то показывает опыт. Что касается катодного падения напряжения, то относительно характера его изменений в вольтовой дуге переменного тока ни прямых, ни косвенных указаний нет. M. Reich, повидимому, склонен считать его постоянным. Так как, по Thompson'у, величина катодного падения напряжения мала по сравнению с анодным падением напряжения, то, принимая сумму их—напряжение на электродах—за величину постоянную, мы не сделаем большой ошибки.

Падение напряжения в газообразном столбе дуги слагается (см. стр. 17) из двух величин:

$$e_1 = \beta l \text{ и } e_2 = \frac{\gamma + \delta l}{i}$$

Первая от силы тока не зависит. Вторая же изменяется с изменением силы тока и величины кратеров. Чем больше мощность дуги, а с нею и электропроводность газообразного столба дуги в моменты ее возникновения и погасания, тем меньше эта величина.

Таким образом, напряжение вольтовой дуги переменного тока во всякий момент ее горения слагается из двух величин: постоянной и переменной, причем в дуге большой мощности величина последней даже в моменты, когда она имеет наибольшую величину (возникновение и погасание дуги), ничтожно мала по сравнению с первой.

На форму динамической характеристики дуги переменного тока большое влияние оказывают различные факторы: длина дуги, частота тока, свойства электродов и окружающей дугу среды, мощность дуги, постоянные сети (величина омического и индуктивного сопротивления) и проч. Работами Th. Simon'a и его учеников установлено, что:

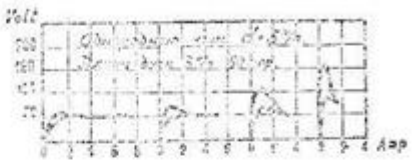
Увеличение длины дуги усиливает проявление теплового гистерезиса. Ветвь bc идет гораздо круче, чем ветвь cd; напряжения e_1 и e_2 отличаются друг от друга очень сильно.

Подобным же образом влияет и увеличение теплопроводности электродов. При металлических электродах напряжение e^1 в момент возникновения дуги может быть настолько высоким, что дуга гаснет—напряжения исчочника не хватает для поддержания горения дуги.

Пример дуги, горящей в водороде, показывает, что увеличение теплоемкости и теплопроводности окружающей дугу среды влияет в том же направлении.

С повышением частоты тока время, в течение которого дуга прерывается, сокращается, электроды не успевают охлаждаться и тепловой гистерезис в дуге уменьшается.

Влияние увеличения амплитуды тока иллюстрируется кривыми рис. 8, полученными Th. Simon'ом. Будучи очень резко выражен при $i_m = 1$ амп., тепловой гистерезис уже при $i_m = 7{,}5$ амп. почти исчезает. Ветви bc и cd динамической характеристики почти сливаются, приближаясь к прямой параллельн. оси i.



Фиг. 8.

Все эти опытные данные хорошо согласуются с теорией Th. Simon'a, которая, кроме того, дает возможность выяснить влияние на процесс горения дуги условий, имеющих место в электрических печах.

При стационарном горении (дуга постоянного тока) энергия, развиваемая в дуге электрическим током, расходуется на поддержание постоянным теплового состояния дуги

$$ei = w \,.\, (TF)$$

В дуге же переменного тока эта энергия расходуется также еще и на изменение теплового состояния, происходящее в данный момент

$$ei = w\,(TF) + L\,\frac{d\,(TF)}{dt}$$

Для решения этого уравнения Th. Simon принимает, что

$$ei = e_0 i_0 \,\mathrm{Sin}^2\, \omega t$$

тогда

$$e_0 i_0 \,\mathrm{Sin}^2\, \omega t = w\,(TF) + L\,\frac{d\,(TF)}{dt}$$

откуда

$$TF = \frac{e_0 i_0}{2w}\left\{1 - \mathrm{Sin}\,\varphi \,.\, \mathrm{Sin}\,(2\omega t + \varphi)\right\} + C\varepsilon^{-\frac{w}{L}t}$$

где

$$\varphi = \mathrm{arc\,tg}\,\frac{w}{2\omega L}$$

Рассматривая только периодическую часть этого интеграла, отвечающую установившемуся горению дуги переменного тока, получим:

$$TF = \frac{e_0 i_0}{2w}\left\{1 - \mathrm{Sin}\,\varphi \,.\, \mathrm{Sin}\,(2\omega t + \varphi)\right\}$$

Минимальная величина (TF) получается в момент, когда

$$\mathrm{Sin}\,(2\omega t + \varphi) = 1$$

и равна

$$(TF)_{min} = \frac{e_0 i_0}{2w}(1 - \operatorname{Sin}\varphi)$$

Она определяет величину напряжения дуги в момент ее возникновения, так как чем больше $(TF)_{min}$, тем меньше сопротивление дуги в этот момент и тем меньше пик на кривой напряжения. Таким образом проявление теплового гистерезиса тем слабее, чем больше $e_0 i_0$ и чем меньше w. В дуговых электрических печах мы имеем дело с влиянием обоих факторов. Мощность дуги в электрических печах измеряется сотнями киловатт, что же касается коэффициента w, то на уменьшение его с повышением температуры окружающего дугу пространства уже указывалось на стр. 19. Кроме того, если для вычисления F воспользоваться формулой Reich'a

$$r = a + bi$$

то получим, что величина w убывает с увеличением мощности дуги.

$e_0 i_0 =$ 500	ватт	$w = 16{,}25$
1000	„	4,9
1500	„	3,2
2000	„	2,29

Исследования Lange[1]) дают указание на то, что величина φ возрастает с уменьшением w. Например, для дуги, горящей в азоте, получаем такие значения:

$w = 22{,}5$	$\varphi = 70^0$
14,4	75
6,2	80

Если для дуги в условиях дуговой электрической печи принять, что

$$\varphi = 90^0,$$

то получается значительное упрощение. Действительно, тогда

$$TF = \frac{e_0 i_0}{2w}(1 - \operatorname{Cos} 2\omega t)$$

Подставляя это значение TF в формулу, данную W. Wagner'ом (см. стр. 14),

$$r = \frac{e}{i} = \frac{a^2 w\, TF}{(w\, TF - b)^2}$$

получим:

$$\frac{e}{i} = \frac{a^2 w \frac{e_0 i_0}{2w}(1 - \operatorname{Cos} 2\omega t)}{\left\{\frac{e_0 i_0}{2}(1 - \operatorname{Cos} 2\omega t) - b\right\}^2}$$

---

[1]) H. Lange. An. der. Phys. 1910, стр. 589.

С другой стороны

$$ei = e_0 i_0 \operatorname{Sin}^2 \omega t$$

Перемножив эти уравнения, получим

$$e^2 = \frac{\frac{1}{2} a^2 (e_0 i_0)^2 \operatorname{Sin}^2 \omega t (1 - \operatorname{Cos} 2\omega t)}{\left\{ \frac{e_0 i_0}{2} (1 - \operatorname{Cos} 2\omega t) - b \right\}^2}$$

и сокращая

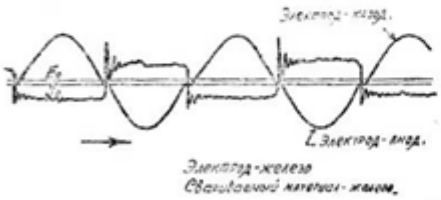
$$e^2 = \frac{2a^2 \operatorname{Sin}^2 \omega t (1 - \operatorname{Cos} 2\omega t)}{\left\{ (1 - \operatorname{Cos} 2\omega t) - \frac{b}{e_0 i_0} \right\}^2}$$

Если пренеберечь очень малой величиной $\frac{b}{e_0 i_0}$ в знаменателе и подставить $1 - \operatorname{Cos} 2\omega t = 2 \operatorname{Sin}^2 \omega t$, то в результате дальнейших сокращений получим:

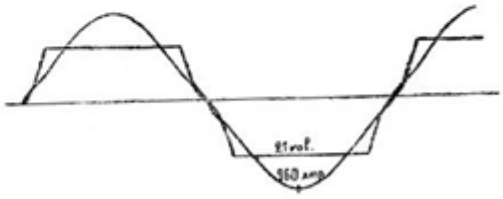
$$e^2 = a^2 \quad \text{или} \quad e = a$$

Таким образом, мгновенное значение напряжения мощной дуги в условиях дуговой электрической печи остается постоянным во все время ее горения и потому динамическая характеристика такой дуги может быть изображена прямой параллельной оси i.

Этот вывод, хотя и основан на целом ряде допущений, находится в согласии с опытными данными. На странице 23 приводились результаты опытов Simon'a. На рис. 9 представлена осциллограмма короткой мощной дуги при сварке металлов и на рис. 10 осциллограмма дуги в небольшой опытной печи мощностью 200 киловатт [1]).



Фиг. 9.



Фиг. 10.

ЦЕПЬ ДУГОВОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ ПРИ ЧИСТО ОМИЧЕСКОМ СОПРОТИВЛЕНИИ.

Установленное выше положение, что мгновенное напряжение дуги величина постоянная в течение всего периода горения дуги, позволяет

---

[1]) Westman and Walker. „The relation between current, voltage, and the length of carbon ares". Transact. of the Amer. El-Chem. Society. Vol. XLVI. 1924, стр. 215.

подойти к рассмотрению явлений в цепи дуговой электрической печи и выяснению влияния на работу печи различных факторов.

На рис. 11 представлена общая схема цепи дуговой электрической печи. E_1—напряжение источника; для правильной работы других потребителей энергии оно должно быть постоянным, независимо от работы печи. Если принять, что печь расположена недалеко от источника энергии, то омическим сопротивлением проводов высокого напряжения можно пренебречь и считать $R_1 = O$. Индуктивное сопротивление цепи высокого напряжения также не велико, за исключением того случая, когда в первичную цепь трансформатора включаются специальные добавочные катушки самоиндукции для устранения ударов тока, сопровождающих работу печи. Если мы примем $L_1 = O$, а также пренебрежем потерями в трансформаторе, то должны будем считать, что вторичное напряжение трансформатора при постоянном напряжении источника будет также постоянным и мгновенное значение его:

Фиг. 11

$$e = E_m \operatorname{Sin} \omega t$$

Рассмотрим сначала случай, когда $L_2 = O$. Хотя этот случай на практике и не встречается, так как индуктивная потеря напряжения в проводах от трансформатора к печи всегда бывает значительной, мы рассмотрим его, как наиболее простой.

Исходное уравнение для этого случая имеет вид:

$$e = e_\partial + iR \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

(напряжение источника во всякий момент равно сумме мгновенного напряжения дуги и омического падения напряжения в цепи). Из того, что говорилось раньше, мгновенное напряжение дуги во все время ее горения есть величина постоянная и может быть вычислена по формуле:

$$e_\partial = m + (\delta - \eta T)\, l = a$$

Пока напряжение источника изменяется от нуля до этой величины, дуга не горит, и напряжение на электродах дуги равно напряжению источника. Условие:

$$E_m \operatorname{Sin} \omega t_1 = a$$

определяет момент, когда начинается горение дуги

$$\omega t_1 = \operatorname{arc\,Sin} \frac{a}{E_m}$$

Очевидно, что горение дуги прекращается в момент

$$\omega t_2 = \pi - \omega t_1$$

Таким образом мгновенное напряжение дуги выражается (см. рис. 12)

синусоидой $e_{\partial_1} = E_m \operatorname{Sin} \omega t$ от $\omega t = O$ до $\omega t = \omega t_1$

прямой $e_{\partial_2} = a$ от $\omega t = \omega t_1$ до $\omega t = \omega t_2$

синусоидой $e_{\partial_3} = E_m \operatorname{Sin} \omega t$ от $\omega t = \omega t_2$ до $\omega t = \pi$

Это дает возможность вычислить эффективное напряжение дуги:

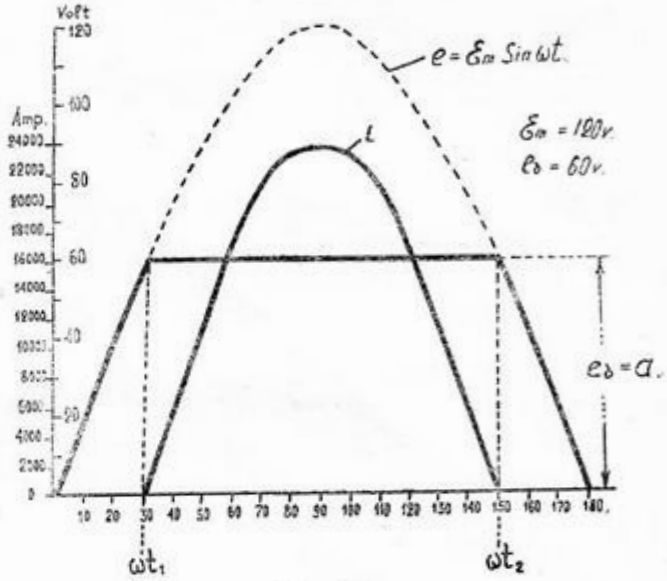
$$e_{ef} = \sqrt{\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} e_{\partial}^2 \, d\omega t}$$

$$e_{ef} = \frac{E_m}{\sqrt{\pi}} k_e \text{ где } k_e = \sqrt{\frac{\pi}{2} + \left(\omega t_2 - \omega t_1\right)\left(\operatorname{Sin}^2 \omega t_1 - \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \operatorname{Sin} 2\omega t_1}$$

Из уравнения (1) получаем:

$$i = \frac{1}{R}\left(E_m \operatorname{Sin} \omega t - e_{\partial}\right)$$

Эта зависимость дает возможность построить кривую мгновенных значений силы тока в цепи. Необходимо только помнить, что она справедлива лишь для периода горения дуги, т.-е. от $\omega t = \omega t_1$ до $\omega t = \omega t_2$, в интервалах же $O - \omega t_1$ и $\omega t_2 - \pi$ дуга не горит и сила тока равна нулю (см. рис. 12). Пользуясь этой кривой, получаем эффективное значение силы тока в цепи:



Фиг. 12.

$$i_{ef} = \sqrt{\frac{1}{\pi}\int_{\omega t_1}^{\omega t_2} i^2 d\omega t}$$

$$i_{ef} = \frac{E_m}{R\sqrt{\pi}} k_i, \text{ где } k_i = \sqrt{\left(\omega t_2 - \omega t_1\right)\left(\operatorname{Sin}^2 \omega t_1 + \frac{1}{2}\right) - \frac{3}{2} \operatorname{Sin}^2 \omega t_1}$$

Таким же образом определяем среднюю мощность дуги:

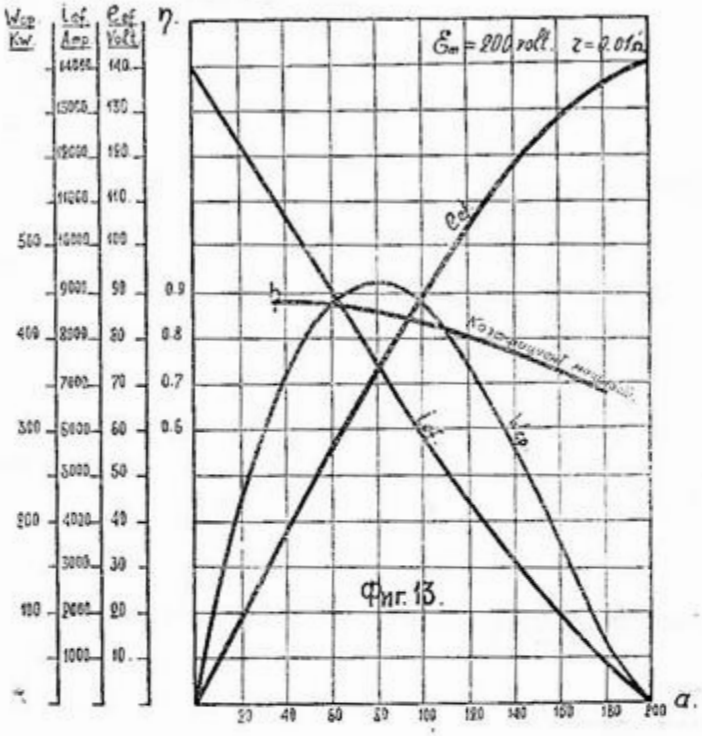
$$w_{cp} = \frac{1}{\pi}\int_{\omega t_1}^{\omega t^2} \mathrm{Id}\ i \,.\, d\omega t$$

$$w_{cp} = \frac{E_m^2}{R \,.\, \pi} k_w, \text{ где } k_w = \operatorname{Sin}^2 \omega t_1 - (\omega t_2 - \omega t_1) \,.\, \operatorname{Sin}^2 \omega t_1$$

и, наконец, коэффициент мощности дуги:

$$\eta = \frac{w_{cp}}{e_{ef} \cdot i_{ef}}$$

На диаграмме (рис. 13) представлены в виде кривых значения коэффициентов: k_e, k_i, k_w и η в зависимости от $\sin \omega t_1 = \frac{a}{E_m}$.

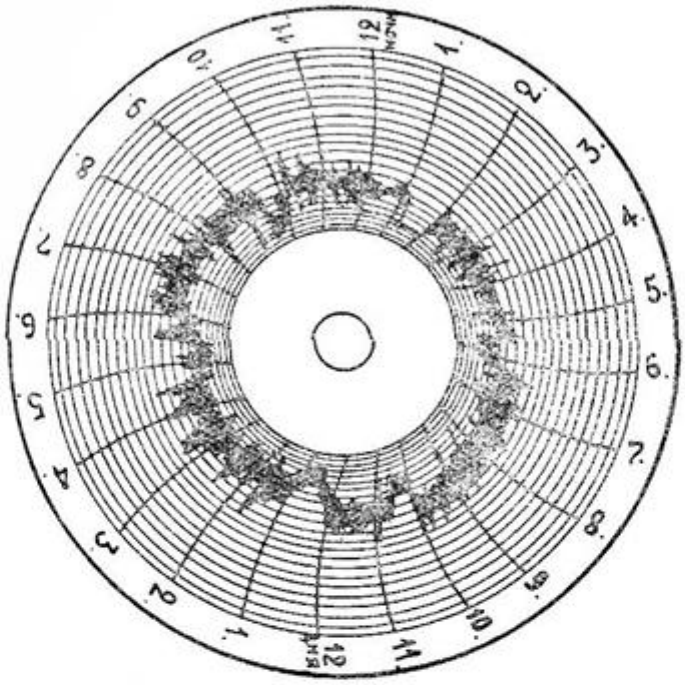


Фиг. 13.

САМОИНДУКЦИЯ В ЦЕПИ ДУГОВОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ.

Для зажигания дуг каждый раз при пуске печи в ход приходится приводить электроды в соприкосновение друг с другом. При этом в цепи возникают явления, имеющие характер короткого замыкания, и возникают резкие удары тока, во много раз превышающие нормальную силу тока. В печах типа Héroult, в которых дуга горит между угольными электродами и металлической завалкой, при работе на холодной завалке таких ударов тока за время одной плавки бывает несколько по следующей причине: металлическая завалка под действием дуг быстрее всего плавится непосредственно под электродами, и в массе скрапа образуются углубления, в которые постепенно опускаются концы электродов, так как длина дуги поддерживается постоянной. При дальнейшем плавлении стенки этих углублений обваливаются, и куски скрапа образуют короткие замыкания. Печь приходится останавливать для разравнивания поверхности металлической завалки и заполнения образовавшихся углублений коксом и затем снова

зажигать дуги. Но и после расплавления металла, вследствие кипения ванны, длина дуг все время изменяется, почему изменяется и сила тока в цепи. Таким образом дуговая электрическая печь представляет для электрической станции чрезвычайно неприятную нагрузку вследствие резких и сильных колебаний силы тока. На рис. 14 представлена кривая тока в цепи печи Héroult, работающей на холодной завалке.



Фиг. 14.

Для устранения толчков в сети, вызываемых работой дуговой печи, применяются те же способы, как и для ограждения сети и станции от токов короткого замыкания—искусственное увеличение индуктивного сопротивления цепи. Для этой цели либо печные трансформаторы выполняются с повышенным коэффициентом рассеяния и потому имеющими повышенное индуктивное сопротивление, либо в цепь включают дополнительные катушки самоиндукции, причем чаще всего эти катушки включаются в первичную цепь трансформатора. В качестве примера может служить установка печей на заводе Lebanon Steel Foundry[1]). Городская электрическая станция The Edison Electric Illuminating Company of Lebanon (Pa) мощностью 1750 киловатт, кроме осветительной сети и городского трамвая, должна была снабжать электрической энергией электрическую печь системы Héroult емкостью в 1 тонну, потребляющую около 300 киловатт. Для устранения ударов тока в первичную цепь печного трансформатора были включены катушки самоиндукции, поглощавшие при нормальной ра-

[1]) Harry Hollis. „Serwice Requirements of the Electric Arc Furnace". Electical World vol. 67, 1916, стр. 766.

боте печи около 6% напряжения. Установка работала настолько спокойно, что оказалось возможным питать от той же станции еще одну печь емкостью в 2 t. на том же заводе.

Таким образом наличие надлежащей величины индуктивного сопротивления в цепи, снабжающей дуговую электрическую печь энергией, является надежным средством защиты электрической станции от коротких замыканий, сопровождающих работу печи. Но повышение индуктивного сопротивления цепи имеет еще и другое значение для работы дуговой электрической печи. Исследования Simon'a и Lange показали, что повышение индуктивного сопротивления цепи вызывает удлинение периода горения дуги: величина ωt_2 возрастает (см. рис. 12), в то время как величина ωt_1 остается прежней. Благодаря этому длительность промежутка времени, в течение которого дуга не горит, сокращается, и горение дуги делается более устойчивым.

Исходное уравнение для определения мгновенного значения силы тока в цепи дуговой электрической печи, если цепь кроме печи содержит омическое и индуктивное сопротивления, имеет вид:

$$E_m \operatorname{Sin} \omega t = a + Ri + \omega L \frac{di}{d\omega t}$$

где $E_m \operatorname{Sin} \omega t$ — мгновенное значение напряжения источника

a — мгновенное значение напряжения дуги, которое на основании изложенного раньше (см. стр. 27) можно считать постоянным во все время горения дуги и меняющим свой знак с изменением направления тока и дуге.

Ri — мгновенное значение омического падения напряжения в цепи

$\omega L \frac{di}{d\omega t}$ — мгновенное значение индуктивного падения напряжения в цепи.

Интегрируя это диф. уравнение, получим:

$$i = \frac{E_m}{R} \left\{ C\varepsilon^{-\omega t \operatorname{Cotg} \alpha} + \operatorname{Cos} \alpha \operatorname{Sin} (\omega t - \alpha) - \frac{a}{E_m} \right\}$$

где

$$\operatorname{Cotg} \alpha = \frac{R}{\omega L}$$

Исследование этого уравнения показывает, что с увеличением индуктивного сопротивления цепи (ωL) длительность периода горения дуги возрастает и при некотором взаимоотношении между величинами: a, E_m, R и ωL горение дуги переменного тока становится явлением непрерывным.

Положим, что в момент, когда $\omega t = 0$, $i = 0$; тогда до момента $\omega t = \omega t_0$, отвечающего $E_m \operatorname{Sin} \omega t_0 = a$ горения дуги нет и сила тока в цепи равна нулю. В момент отвечающий $\omega t = \omega t_0$ начинается горение дуги; по-

этому за начальное условие для определения постоянной интегрирования C мы должны принять:

$$=0;\ \omega t_0 = \text{arc Sin}\,\frac{a}{E_m}$$

Подставляя в уравнение, получим:

$$C\varepsilon^{-\omega t_0 \text{Cotg}\,\alpha} + \text{Cos}\,\alpha\,\text{Sin}\,(\omega t_0 - \alpha) - \text{Sin}\,\omega t_0 = 0$$

откуда

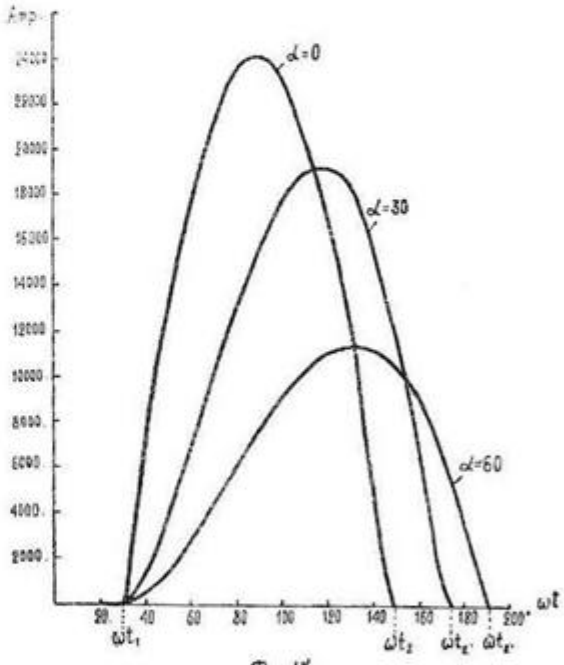
$$C = \text{Sin}\,\alpha\,\text{Cos}\,(\omega t_0 - \alpha)\,\varepsilon^{\omega t_0 \text{Cotg}\,\alpha}$$

и потому

$$i = \frac{E_m}{R}\left\{\text{Sin}\,\alpha\,.\,\text{Cos}\,(\omega t_0 - \alpha)\,\varepsilon^{(\omega t_0 - \omega t)\text{Cotg}\,\alpha} + \right.$$

$$\left. + \text{Cos}\,\alpha\,.\,\text{Sin}\,(\omega t - \alpha) - \text{Sin}\,\omega t_0\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

На рис. 15 представлены вычисленные по этой формуле кривые мгновенных значений силы тока при: $a = 60$, $E_m = 120$, $R = 0{,}0025$ и $\omega\,.\,L = 0$; 0,00144; 0,0433. Эти кривые наглядно показывают, как с увеличением α увеличивается величина ωt_2, отвечающая моменту погасания дуги.



Фиг. 15.

Предположим, что величины a, E_m, R и ωL подобраны так, что ωt_2, отвечающее погасанию дуги в предшествующем полупериоде, совпадает с ωt_1, отвечающей возникновению дуги в последующем полупериоде; тогда должно установиться горение дуги с длительностью периода горения $\omega t_2 - \omega t_1 = \pi$, т-е. горение дуги станет явлением непрерывным. Для определения условий, при которых имеет место этот случай, поступим следующим образом: подставив в уравнение (1) один раз $\omega t = \omega t_1$ и $i = 0$, а другой раз $\omega t = \omega t_2$ и $i = 0$, получим два уравнения:

$$C\varepsilon^{-\omega t_2 \text{Cotg}\,\alpha} + \text{Cos}\,\alpha\,.\,\text{Sin}\,(\omega t_2 - \alpha) - \frac{a}{E_m} = 0$$

$$C\varepsilon^{-\omega t_1 \text{Cotg}\,\alpha} + \text{Cos}\,\alpha\,.\,\text{Sin}\,(\omega t_1 - \alpha) - \frac{a}{E_m} = 0$$

Заменяя в первом из них $\omega t_2 = \pi + \omega t_1$ и исключая из обоих уравнений величину $C\varepsilon^{-\omega t_1 \text{Cotg}\,\alpha}$, получим:

$$\text{Sin}\,(\omega t_1 - \alpha) = \frac{\frac{a}{E_m}}{\text{Cos}\,\alpha}\,\frac{\varepsilon^{-\pi \text{Cotg}\,\alpha} - 1}{\varepsilon^{-\pi \text{Cotg}\,\alpha} + 1}$$

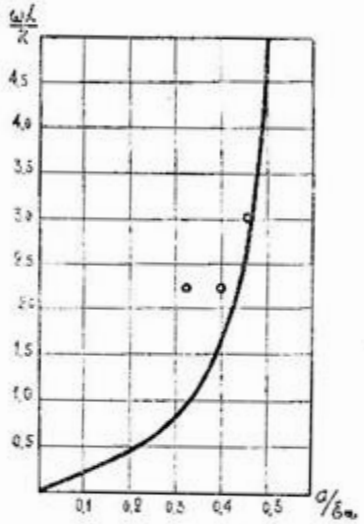
Если принять, что $\operatorname{Sin}\omega t_1 = \operatorname{Sin}\omega t_0 = \frac{a}{E_m}$, то

$$\operatorname{Sin}\omega t_0 \operatorname{Cos}\alpha - \operatorname{Cos}\omega t_0 \operatorname{Sin}\alpha = \frac{\operatorname{Sin}\omega t_0}{\operatorname{Cos}\alpha} \cdot \frac{\varepsilon^{-\pi \operatorname{Cotg}\alpha} - 1}{\varepsilon^{-\pi \operatorname{Cotg}\alpha} + 1}$$

Откуда

$$\operatorname{Cotg}\omega t_0 = \operatorname{Cotg}\alpha + \frac{1}{\operatorname{Sin}\alpha \,.\, \operatorname{Cos}\alpha} \cdot \frac{\varepsilon^{\pi \operatorname{Cotg}\alpha} - 1}{\varepsilon^{\pi \operatorname{Cotg}\alpha} + 1}$$

Это уравнение дает зависимость между минимальным значением α и величиной ωt_0, при которых горение дуги имеет непрерывный характер. Зависимость, выражаемая этим уравнением на рис. 16, представлена графически, причем там же в виде точек нанесены соотношения тех же величин ($\frac{a}{E_m}$ и $\frac{\omega L}{R}$) для работающих дуговых печей. Все точки, для построения которых использованы имеющиеся в литературе данные, располагаются вблизи или выше кривой, т.-е. соответствуют непрерывному горению дуги.



Фиг 16.

Представленная на рис. 16 кривая показывает, что для обеспечения непрерывного процесса горения дуги отношение $\frac{a}{E_m}$ должно быть не больше $^1/_2$, или отношение между эффективными значениями напряжения дуги [1]) и напряжения источника—не больше 0,7, конечно, при наличии надлежащего соотношения между величинами омического и индуктивного сопротивления цепи.

Изложенная выше теория и выведенные формулы позволяют вычислить также эффективные значения силы тока и напряжения дуги, среднюю мощность дуги, коэффициент мощности, как самой дуги, так и всей печной установки, проанализировать полностью явления в цепи дуговой электрической печи и наметить путь рационального расчета элементов этой цепи. Однако, нужно сознаться, что выставленные выше положения нуждаются еще в экспериментальной проверке, так как имеющийся в литературе опытный материал относительно дуговых печей очень скуден и не может служить для полного подтверждения этих положений.

[1]) При непрерывном горении дуги эф. знач. напряжения дуги равняется по величине мгнов. знач. напр.

УДК 669.168

Выплавка углеродистого ферромарганца из термически подготовленных карбонатных марганцевых концентратов

С. И. Хитрик, А. Г. Кучер, П. Ф. Мироненко, О. Ф. Шестаковский и А. В. Петров

Днепропетровский металлургический институт

В Днепропетровском металлургическом институте проведены исследования по термической обработке и окускованию карбонатного марганцевого концентрата и выплавке углеродистого ферромарганца на горячей шихте [1].

Карбонатный концентрат окусковывали в полупромышленной трубчатой вращающейся печи длиной 8000 мм и внутренним диаметром 1200 мм с углом наклона 3°, футерованной шамотным кирпичом и отапливаемой природным газом [1].

Концентрат содержал 25,8% Mn; 11,41% CaO; 15,7% SiO_2 и 0,168% P при 31,03% потерь при прокаливании; его измельчали до крупности 20—0 мм и после добавления 6% антрацитового штыба (75% C, крупность 5—0 мм) загружали во вращающуюся печь.

Обожженный и окомкованный продукт через разгрузочную воронку поступал в бесконтактный охладитель и по пластинчатому транспортеру выгружался в бункер.

Обжиг и окускование карбонатного концентрата во вращающейся печи контролировали непрерывно при помощи автоматических самопишущих приборов. Температуру печи измеряли четырьмя платина-платинородиевыми термопарами, установленными последовательно по длине печи. Температуру отходящих газов и шихты измеряли периодически переносной термопарой ВР-5/20 через лючки в нескольких точках по длине печи.

Температуру выходящего из печи обожженного продукта определяли калориметрическим методом и проверяли вольфрам-рениевой термопарой, погруженной в слой готового продукта на расстоянии 300—400 мм от разгрузочного конца (рисунок).

[1] В работе принимали участие И. П. Рогачев, В. В. Касьян, Л. М. Лившиц, Г. С. Андрюхин, А. П. Александров, А. Х. Воскеричян и студент Н. Г. Садовский.

Химический состав обожженного и окомкованного карбонатного концентрата (спека) был следующим, %:

Mn	MnO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	$Fe_{общ}$	P	S
37,0	47,73	19,2	15,0	2,9	2,31	3,1	0,22	0,57

Спек имел ровный гранулометрический состав:

Фракция, мм	>20	20—15	15—10	10—5	5—3	3—0
Содержание, %	19,6	35,1	22,8	18,0	4,06	0,44

Механическая прочность спека составляла 93—95%; прочность обожженного продукта по барабану П. Г. Рубина достигала 9—10%, что в полтора раза

Распределение температуры отходящих газов (*а*) и материала (*б*) по длине вращающейся трубчатой печи

выше соответствующего показателя для агломерата, полученного из карбонатного концентрата.

Углеродистый ферромарганец выплавляли в полупромышленной электропечи мощностью 1200 кВА при вторичном напряжении 70,9 В и силе тока 6,6 кА. Для оценки влияния предварительного восстановления и нагрева шихты в трубчатой вращающейся

печи на технико-экономические показатели работы электропечи опробовали три варианта плавок.

По первому варианту сплав выплавляли на холодной шихте, по второму и третьему — на горячей. В вариантах I и II применяли рядовой марганцевый агломерат из смеси окисных концентратов первого и второго сортов. Агломерат додрабливали в щековых дробилках до крупности 50—0 мм, а мелочь 5—0 мм отсевали. По варианту III рудной частью шихты был спек, полученный из карбонатного концентрата в трубчатой вращающейся печи. Флюсующей добавкой служил дробленый доломит фракции 25—5 мм. Коксик применяли крупностью 25—0 мм. В шихту первых двух вариантов вместо железной стружки вводили железорудный агломерат.

Химический состав шихтовых материалов характеризовался следующими данными, %:

	Mn	MnO	SiO_2	CaO	MgO	$Fe_{общ}$	Al_2O_3	P	C
Марганцевый агломерат	41,50	—	21,20	5,65	1,40	2,03	2,80	0,212	—
Спек	37,0	47,73	19,2	15,90	2,9	2,1	2,31	0,222	0,57
Доломит	—	—	0,72	37,39	15,46	0,2	0,60	—	—
Железорудный агломерат	—	—	9,5	10,5	—	53,38	0,096	—	—
Зола коксика	—	0,39	30,60	4,44	2,35	33,58	25,32	0,3	—

Состав колоши при выплавке ферромарганца на холодной шихте (I) был следующим, кг:

Марганцевый агломерат	500
Доломит	200
Железорудный агломерат	12
Коксик	75

Коксик содержал 12% золы, 3,0% летучих и 85% С. Плавка протекала нормально, без свищей и выбросов из печи; температура шихты на колошнике была 30—50° С. Расход электроэнергии на плавку составил 1900—2100 кВт·ч. Металл и шлак выпускали в изложницу и каскадно расположенную шлаковню в течение 4—5 мин.

При выплавке углеродистого ферромарганца на горячей шихте материалы подогревали в трубчатой вращающейся печи до температуры 750—950° С, контролируемой хромель-алюмелевой термопарой, установленной в горячей головке трубчатой печи. Нагретую шихту выгружали в футерованную огнеупорным кирпичом саморазгружающуюся бадью и через печные бункера и труботечки при открытых заслонках печных бункеров порционно (400—700 кг) загружали в электропечь [2].

Состав колоши при выплавке сплава на горячем агломерате (II) был таким же, как на холодной шихте (I).

Состав колоши с использованием горячего спека (вариант III) был следующим, кг:

Спек	Доломит	Коксик
400	74	64

Плавка углеродистого ферромарганца на горячей шихте (II и III) проходила стабильно; шихта на колошнике не спекалась и сходила ровно без зависаний; выделение газов было равномерным. Вокруг электродов поддерживались конуса шихты высотой 350—450 мм; посадка электродов была глубокой и устойчивой.

Температура шихты на поверхности колошника при выплавке сплава на горячем агломерате в среднем составляла 750° С, а на горячем спеке — 630° С.

Металл и шлак выпускали, как и при выплавке ферромарганца на холодной шихте; расход электроэнергии на плавку составлял 1600—1800 кВт·ч.

Металл по вариантам I—III имел следующий химический состав, %:

	Mn	P	Si	C	Fe
I	80,0	0,551	1,78	6,27	11,27
II	77,9	0,58	1,13	6,46	13,61
III	79,9	0,562	0,46	7,02	12,41

По химическому составу сплав отвечал требованиям ГОСТ 4755—70 на углеродистый ферромарганец за исключением содержания фосфора. Скорректировать этот недостаток можно введением в состав шихты малофосфористого шлака или концентрата химического обогащения. Несмотря на сравнительно низкую основность шлака (1,28—1,19) и значительное содержание кремнезема в агломерате (21,5%), содержание кремния в сплаве во всех плавках не превышало 2,0%. При выплавке сплава по варианту III содержание кремния было значительно ниже, по-видимому, благодаря более высокой основности шлака (1,58).

Анализ основных технико-экономических показателей опытных плавок углеродистого ферромарганца на холодной (I) и предварительно нагретых шихтах (II и III) показывает, что расход сырья на выплавку базовой тонны сплава по первым двум вариантам колеблется незначительно, за исключением коксика; по варианту II расход коксика на 10% больше, а расход агломерата на 8% меньше, чем по варианту I. Это объясняется угаром углерода при нагреве шихты в трубчатой печи и его окислением кислородом воздуха при выгрузке горячей шихты из трубчатой печи в бадью и на пути следования шихты на колошник электропечи. При выплавке углеродистого ферромарганца с применением нагретого спека расход коксика уменьшается на 9,2% ввиду поступления углерода (0,57%) со спеком. При выплавке сплава на предварительно нагретом агломерате извлечение марганца и фосфора получилось соответственно на 6 и 14% более высоким, чем при работе на холодном агломерате.

Это может быть объяснено тем, что предварительно нагретые материалы обладают повышенной реакционной способностью [3]. Извлечение марганца при выплавке ферромарганца на горячем спеке (III) выше, чем при выплавке на горячем агломерате (II), что обусловлено более высокой основностью и лучшими физико-химическими свойствами термически подготовленного карбонатного концентрата [4]. Производительность электропечи при выплавке ферромарганца на нагретом спеке и агломерате повышается на 21—22% по сравнению с ее уровнем при плавке холодной шихты.

Удельный расход электроэнергии на базовую тонну сплава при работе на горячем агломерате и спеке составил 4340 и 4480 кВт·ч, тогда как на холодном агломерате расход был 5550 кВт·ч. Снижение удельного расхода электроэнергии соответственно на 22 и 20% обусловлено физическим теплом, вносимым в электропечь горячей шихтой, а также тем, что разложение доломита и испарение влаги происходят уже при нагреве в трубчатой вращающейся печи.

Следует иметь в виду, что при выплавке сплава по варианту III температура шихты, загружаемой в электропечь, была на 120 град ниже, чем при вы-

плавке на горячем агломерате (II). Очевидно, что при нагреве спека до более высокой температуры технико-экономические показатели выплавки углеродистого ферромарганца по варианту III могут быть значительно улучшены.

Себестоимость 1 т (базовой) углеродистого ферромарганца, выплавленного на холодном агломерате, составила [2] 229 р. 71 к., а на горячем агломерате и спеке соответственно 217 р. 37 к. и 194 р. 13 к.

Таким образом, предварительный нагрев агломерата позволяет снизить себестоимость 1 т углеродистого ферромарганца на 12 р. 34 к.; капиталоемкость при этом увеличивается на 30 р. 74 к., а приведенные затраты снижаются на 8 р. 55 к. в расчете на 1 т (базовую).

Использование предварительно восстановленных и окускованных карбонатных марганцевых концентратов в горячем состоянии для выплавки углеродистого ферромарганца снижает себестоимость сплава на 35 р. 58 к. и его капиталоемкость на 16 р. 56 к. Экономический эффект перехода с плавки на холодном агломерате (вариант I) при этом составит 37 р. 57 к., а по отношению к затратам при использовании нагретого агломерата — 29 р. 02 к. на 1 т сплава (базовую).

[2] Экономические расчеты выполнил канд. эконом. наук И. Н. Казаков.

Список литературы

1. Губин Г. В., Бережной Н. Н., Великородный И. Г. и др.— «Термические методы подготовки руды к металлургическому переделу». М., «Металлургия», 1971, («Механобрчермет»), № 14. с. 31—42.
2. Кучер А. Г., Рогачев И. П., Касьян В. В. и др. —«Марганец». Сб. № 3 (32). Тбилиси, Изд. Государственного комитета по координации работ Совета Министров ГрССР, 1972, с. 72—77.
3. Тумарев А. С., Панюшин А. А., Пушкарев В. А.— «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1965, № 2, с. 39—44.
4. Хазанова Т. П., Лякишев Н. П., Ширер Г. Б. и др.— «Сталь», 1959, № 12, с. 1086—1091.

Н. М. ЧУЙКО, докт. техн. наук,
А. Т. ПЕРЕВЯЗКО, канд. техн. наук,
Г. И. АНТИПЕНКО, инж.,
В. Б. РУТКОВСКИЙ, инж.

К ТЕОРИИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛА ЭЛЕКТРОПЕЧНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ШЛАКАМИ В КОВШЕ

Известно, что скорость металлургических процессов, протекающих на границе раздела шлак-металл, прямо пропорциональна величине удельной поверхности раздела. К настоящему времени многочисленными исследованиями установлено, что в печи (особенно большой емкости), вследствие малой удельной поверхности контакта металл — шлак, процессы десульфурации и раскисления металла шлаком протекают весьма медленно и не достигают равновесного состояния даже при длительной (в течение 2,5—3 *ч*) рафинировке. Во время же выпуска при обработке металла электропечным и синтетическим шлаками в ковше процессы раскисления и десульфурации протекают очень быстро, что позволяет резко интенсифицировать плавку и улучшить качество стали [4, 6, 13, 16]. Правильное объяснение процессов и выявление условий, обеспечивающих максимальную эффективность обработки металла электропечными и синтетическими шлаками в ковше при выпуске, приобретают первостепенное значение.

Эффект обработки металла шлаками зависит от следующих условий:

1) степени дробления и эмульгирования шлака на мелкие капельки и приближения системы металл-шлак к равновесию;

2) способности частичек шлаковой эмульсии к укрупнению (коагуляции и коалесценции) и всплыванию их из металла;

3) раскислительной и десульфурирующей способности шлака, характеризуемой активной концентрацией закиси железа в нем, основностью и температурой.

Определение удельной поверхности и степени эмульгирования шлака металлом. Величина удельной поверхности соприкосновения металла со шлаком в дуговых печах и разливочных ковшах различной емкости приведена в табл. 1.

Таблица 1

Емкость ковша, $\times 10^3$ *кг*	Удельная поверхность $F_{уд}$, $\times 10^4$ *м²/м³*	
	в электропечи	в ковше
3	4,9	1,1
10	3,36	0,73
20	2,66	0,58
30	2,30	0,51
40	2,191	0,461
50	1,96	0,427
75	1,75	0,374
100	1,61	0,339

Из приведенных данных видно, что в печах и в ковшах малой емкости удельная поверхность соприкосновения металла со шлаком в два-три раза выше, чем в печах большой емкости.

Во время выпуска при обработке металла электропечными и синтетическими шлаками вследствие дробления и эмульгирования шлака металлом удельная поверхность соприкосновения резко возрастает.

Считаем, что шлаковые эмульсии в металле имеют форму шара. Удельная поверхность шара определяется уравнением

$$F_{уд} = \frac{F}{V} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R}. \qquad (1)$$

При уменьшении радиуса шара в n раз удельная поверхность составляет

$$F'_{уд} = \frac{3n}{R}, \qquad (2)$$

т. е. удельная поверхность возрастает в n раз. При этом из одного шара радиусом R образуется N шариков с радиусом $\frac{R}{n}$. Количество шаров N вычисляется по формуле

$$N = \frac{V}{V_1} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{R}{n}\right)^3} = n^3. \qquad (3)$$

Общая поверхность шаров после дробления

$$\sum F = NF = n^3 4\pi\left(\frac{R}{n}\right)^2 = n4\pi R^2, \qquad (4)$$

где N — количество шаров с радиусом $\frac{R}{n}$;

$\sum F$ — общая поверхность этих шаров.

Результаты расчетов общей и удельной поверхности шара радиусом $1 \cdot 10^{-2}$ *м* при различной степени его дробления приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень уменьшения радиуса шара $n = \frac{R}{R_1}$	Радиус шара, *м*	Число шаров после дробления N	Поверхность шаров	
			общая $\sum F$, $м^2$	удельная $F_{уд}$, $\times 10^2 м^2/м^3$
1	$1 \cdot 10^{-2}$	1	$12{,}6 \cdot 10^{-4}$	3
10	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$	$12{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10$
$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^6$	$12{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^9$	$12{,}6 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^2$	$12{,}6 \cdot 10$	$3 \cdot 10^4$

Из табл. 2 следует, что с увеличением степени дробления шара с радиусом $1 \cdot 10^{-2}$ *м* удельная поверхность шариков пропорциональна степени уменьшения радиуса шара $n = \frac{R}{R_1}$.

Как видно из сравнения величин удельной поверхности шлака в дуговой печи и ковше (табл. 1) и при диспергировании шлака с радиусом частичек до ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$) *м*, удельная поверхность шлака при диспергировании возрастает в $1 \cdot 10^3$—$1 \cdot 10^4$ раз (табл. 2). Во столько же раз возрастает и скорость реакций, протекающих на границе шлак — металл. Вследствие большой удельной поверхности соприкосновения при обработке металла шлаком реакции десульфурации и раскисления протекают весьма быстро.

Определение радиуса частичек шлака при падении струи металла. Радиус частичек шлака при падении струи металла на него, в первом приближении, можно определить по формуле [1]

$$r_{мин} = \frac{2\sigma 10^{-4}}{CH\gamma}, \qquad (5)$$

где σ — поверхностное, межфазное натяжение, *дж/м²* (1 *дж/м²* = 10^3 *эрг/см²*);

H — высота падения струи металла (от носка сливного желоба печи до уровня шлака в ковше), *м*;

γ — удельный вес металла (γ = 68 600 *н/м³*);

C — коэффициент обтекаемости свободной формы (принимаем $C = 1$).

Из уравнения (5) видно, что радиус частичек шлаковой эмульсии увеличивается с ростом межфазного натяжения на границе металл — шлак и уменьшается с увеличением высоты падения струи металла.

Величина межфазного натяжения зависит от температуры и состава шлака и металла и колеблется в очень широких пределах — от 0,50 до 1,16 *дж/м²*.

Для получения высококачественного металла, чистого от шлаковых включений, необходимо, чтобы межфазное натяжение было

наибольшим. При малом межфазном натяжении шлак дробится лучше, но шлаковые включения хорошо смачивают металл, плохо отделяются, всплывают и загрязняют сталь неметаллическими включениями. Поэтому для получения шлаковой эмульсии высокой дисперсности надо не столько снижать межфазное натяжение системы шлак — металл, сколько повышать жидкоподвижность шлаков подогревом их и подбором состава с высоким межфазным натяжением, а также сливать металл с большой высоты.

При расчете радиуса частичек шлаковой эмульсии при падении струи металла на шлак принимаем $\sigma = 1{,}0$ *дж/м*^{2}. Тогда после подстановки известных значений величин в уравнение (5)

$$r = \frac{0{,}291 \cdot 10^{-4}}{H} \text{ м}. \tag{6}$$

В табл. 3 приведены результаты расчетов высоты падения струи при разных значениях радиуса частиц и межфазного натяжения по уравнению

$$H = \frac{2\sigma \cdot 10^{-6}}{\gamma r}. \tag{7}$$

Таблица 3

Радиус частиц r, *м*	Высота падения струи, *м*	
	при $\sigma = 1{,}0$ *дж/м*^{2}	при $\sigma = 0{,}50$ *дж/м*^{2}
$1 \cdot 10^{-3}$	2,91	1,455
$1 \cdot 10^{-4}$	29,1	14,55
$5 \cdot 10^{-5}$	57,2	28,6
$2 \cdot 10^{-5}$	143,0	71,5
$1 \cdot 10^{-5}$	286,0	143,0
$8 \cdot 10^{-6}$	358,0	179,0
$5 \cdot 10^{-6}$	572,0	286,0
$1 \cdot 10^{-6}$	2860,0	1430,0

Таблица 4

Радиус частицы r, *м*	Скорость всплывания частиц v, $\times 10^{-2}$ *м/мин*	Продолжительность всплывания $z = \frac{200}{v}$, *мин*
$1 \cdot 10^{-5}$	2,3	87,0
$2 \cdot 10^{-5}$	9,2	21,7
$2 \cdot 10^{-5}$	36,7	5,3
$6 \cdot 10^{-5}$	82,2	2,44
$8 \cdot 10^{-5}$	147,0	1,66
$1 \cdot 10^{-4}$	230,0	0,87
$1 \cdot 10^{-3}$	23000,0	0,0087

На практике обычно высота падения струи металла при обработке его шлаком в ковше колеблется в пределах 1,5—4,0 *м* и более. При этой высоте и $\sigma = 1{,}0$ *дж/м*^{2} радиус частицы шлаковой эмульсии находится в пределах $3 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-6}$ *м*, а при $\sigma = 0{,}5$ *дж/м*^{2} — $1 \cdot 10^{-5} - 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ *м*, т. е. в два раза ниже.

При выборе высоты падения струи металла в случае обработки его шлаком в ковше необходимо исходить, во-первых, из величины удельной поверхности соприкосновения металла со шлаком (табл. 2)

и, во-вторых,— из продолжительности всплывания шлаковых частиц.

Допустимый минимальный радиус частичек шлаковой эмульсии можно подсчитать с небольшой точностью по формуле Стокса (для частиц $r < 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ *м*) без учета явлений коагуляции и смачиваемости включений *

$$v = \frac{2}{9} g r^2 \left(\frac{d_м - d_{шл}}{\eta} \right). \tag{8}$$

Подставляя в формулу (8)

$g = 9{,}81$ *м/сек*^{2}, $\eta = 0 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-1}$ *н · сек/м*^{2}, $d_м - d_{шл} = 3{,}5$,

получаем

$$v = 38\,200 r^2 \cdot 10^{-2} \text{ м/сек}. \tag{9}$$

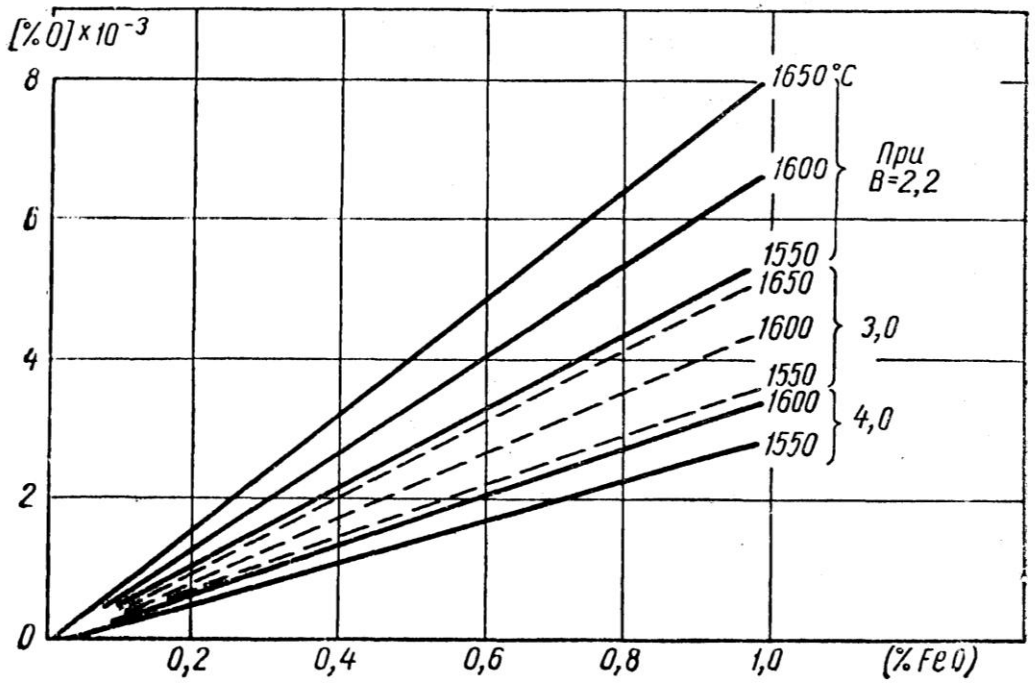


Рис. 1. Кривые зависимости содержания кислорода в металле от равновесного содержания закиси железа в шлаке при различных основностях шлака и температурах.

Данные, показывающие зависимость продолжительности всплывания частицы шлаковой эмульсии от величины ее радиуса при высоте металла в ковше $H = 2{,}0$ *м*, приведены в табл. 4.

---

* В формуле Стокса не учтено межфазное натяжение на границе шлаковой эмульсии с металлом, значительно влияющее на скорость всплывания частиц шлаковой эмульсии из жидкой стали.

Из табл. 4 видно, что крупные частицы шлаковой эмульсии (с радиусом выше $4 \cdot 10^{-5}$ *м*) всплывают довольно быстро; продолжительность всплывания их на высоту 2,0 *м* составляет не более 320 *сек*. Более же мелкие включения с радиусом 10 *мкм* и меньше за время выдержки в ковше и разливки металла не успевают всплыть и должны остаться в металле.

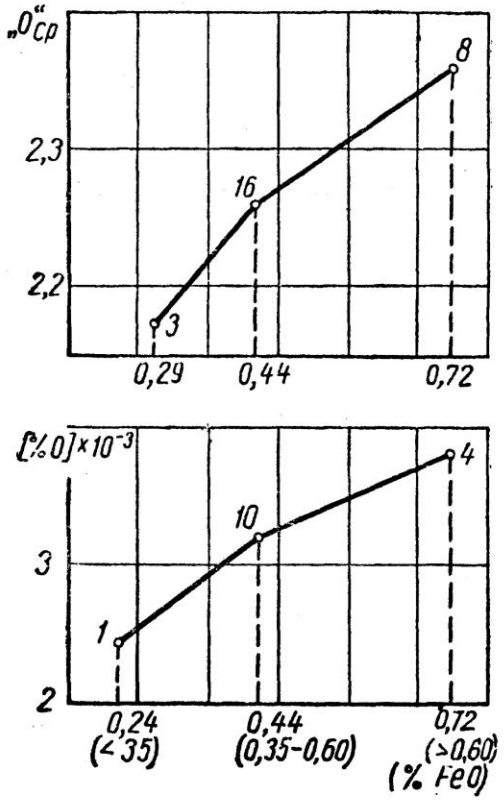


Рис. 2. Кривые влияния содержания закиси железа в ковшовом шлаке на величину среднего балла по оксидам в стали ШХ 15 и содержание кислорода в ковшовой пробе металла.

Влияние состава и свойств шлака на качество обработки металла. При обработке металла электропечными и синтетическими шлаками в ковше при выпуске, когда вследствие большой контактной поверхности реакции, протекающие между металлом и шлаком, приближаются к равновесию, решающее значение приобретают химические и физические свойства шлака (раскисленность, жидкотекучесть, химический состав, температура, поверхностное и межфазное натяжение и др.).

При отсутствии запутывания шлака в стали содержание кислорода в металле определяется активной концентрацией закиси железа в шлаке, которая зависит от температуры и состава шлака.

Из расчетов равновесных содержаний кислорода в металле по активным концентрациям закиси железа в шлаках, произведенных по методу Чуйко [15], видно (рис. 1), что для получения низких концентраций кислорода в металле ($\geqslant$ 0,002%) необходимо низкое содержание закиси железа в шлаке (не более 0,30%), высокая основность шлака ($B > 3{,}0$) и нормальная температура металла (1550—1580° С). Основность шлака вычисляется по формуле

$$B = \frac{\Sigma\,(n\mathrm{CaO} + n\mathrm{MgO}) - 1{,}5\,n\mathrm{Al_2O_3} + n\mathrm{TiO_2}}{\Sigma n\mathrm{SiO_2}}.$$

Теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными данными (рис. 2), полученными в случае обработки и в ковше при

выпуске электропечными известково-шамотными шлаками стали ШХ15.

В случае обработки металла в ковше при выпуске густыми шлаками эффект раскисления и десульфурации металла получается незначительным, поскольку дробление густого шлака на мелкие капли затруднено и скорость диффузии в такой капле очень мала. При обработке металла слишком жидкими шлаками (с высоким содержанием разжижающих компонентов SiO_2, Al_2O_3, CaF_2 эффект обработки также снижается, так как с повышением этих компонентов в составе шлака падает его основность. Поэтому жидкотекучесть и состав шлака должны быть оптимальными.

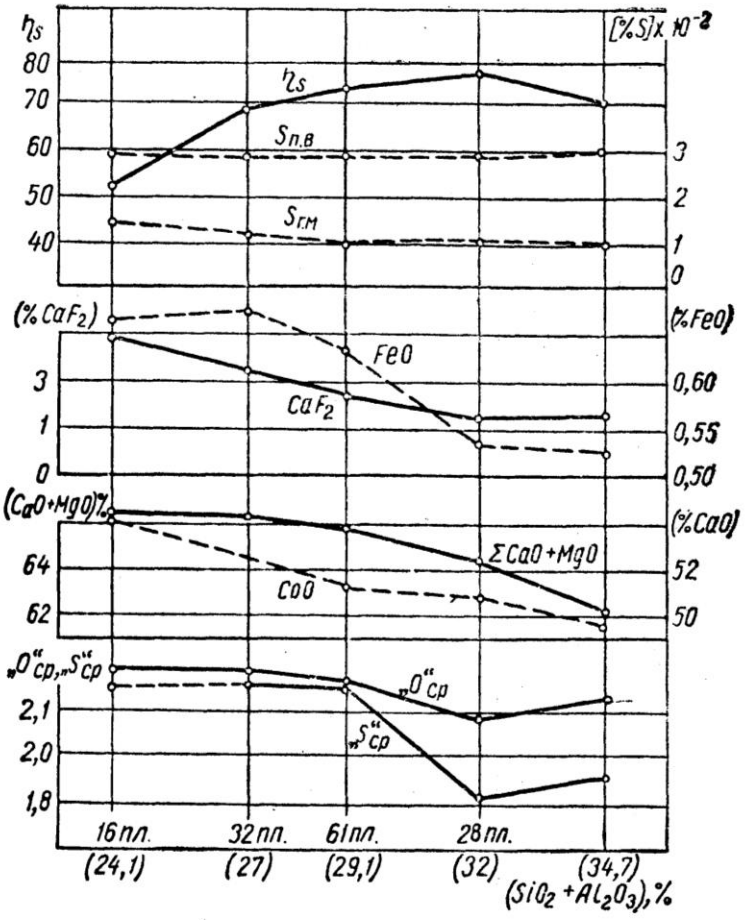


Рис. 3. Кривые влияния суммы разжижающих компонентов ($SiO_2 + Al_2O_3$) на состав ковшового шлака, баллы по оксидам и сульфидам и десульфурацию металла во время выпуска в ковш.

Из рис. 3 видно, что наиболее низкие баллы по оксидам (2,08), сульфидам (1,91) и наибольшие значения коэффициента распределения серы между шлаком и металлом ($\eta_s = 75{,}8$) достигаются в стали ШХ15 при обработке ее в ковше при выпуске электропечными известково-шамотными шлаками следующего состава:

$$(FeO) < 0{,}30\%;\ \sum(CaO + MgO) \approx 60 - 63\%\ (\text{при } CaO \approx 50{,}8\%),$$
$$\sum SiO_2 + Al_2O_3 \approx 32\% \text{ и } CaF_2 \leqslant 1 - 1{,}5\%.$$

На раскисление и десульфурацию металла сильно влияет подготовка плавки к сливу и правильная организация выпуска металла и шлака. Шлаки перед выпуском должны быть жидкотекучими

и хорошо раскисленными, а выпускное отверстие печи необходимо разделать до диаметра 0,20—0,25 *м*. При обработке металла электропечными шлаками в первую очередь выпускается шлак, а затем металл с остатками шлака. Высоту падения струи в начале выпуска следует поддерживать около 4 *м* и в конце — около 1,5—2,0 *м*.

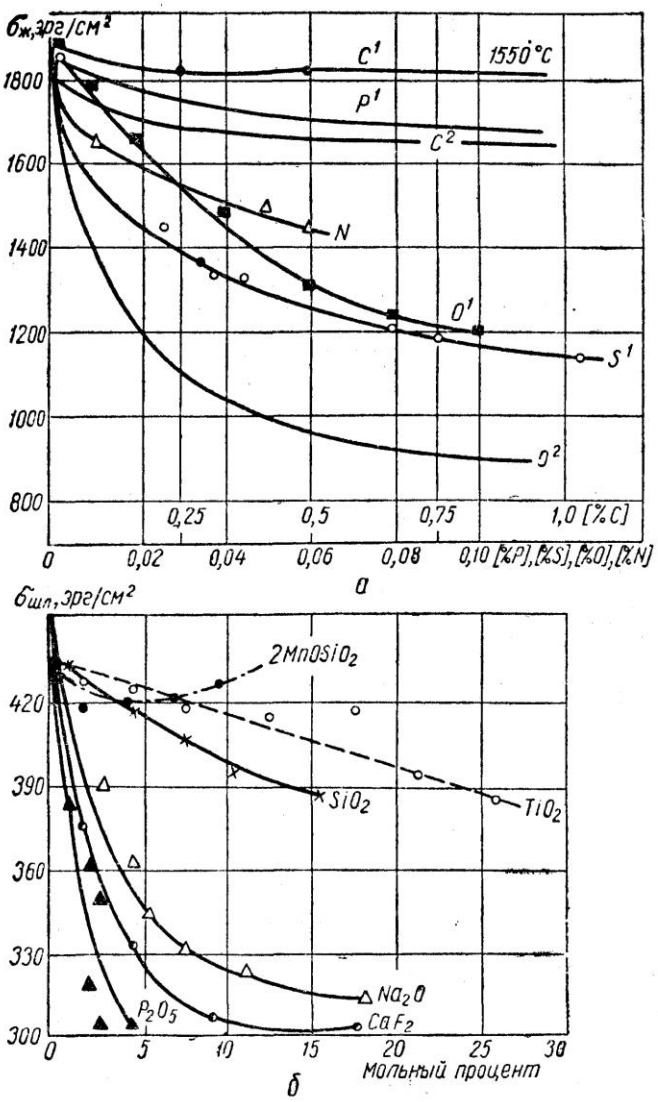


Рис. 4. Кривые влияния ликвирующих примесей и компонентов шлака на поверхностное натяжение жидкого железа по следующим литературным данным:

C, P — [14]; S — [8]; C′, S′, O′ — [9]; C² — [10]; P′ — [11]; N—[12], O² —[13].

Кроме качества шлака, на раскисление и десульфурацию во время обработки стали шлаком при выпуске оказывает влияние состав металла: содержание в нем кремния и алюминия, а также способ и время ввода алюминия. В зависимости от состава шлака и металла изменяется межфазное натяжение на границе шлак — металл (рис. 4), величина которого значительно влияет на содержание в металле неметаллических включений.

С повышением содержания окиси кальция и глинозема увеличивается межфазное натяжение шлака на границе с металлом. Однако благоприятное влияние этих компонентов в шлаке сказывается только в том случае, когда шлаки получаются во время обработки металла достаточно жидкоподвижными. Эффект раскисления и десульфурации при обработке металла в ковше «короткими» и густыми шлаками небольшой.

Особенно вредное влияние на качество металла оказывает повышенное содержание фтористого кальция в шлаке (рис. 5), так как

резко повышается активность закиси железа в шлаке [5, 11], снижается межфазное натяжение на границе металл — шлак (рис. 4) и вследствие этого возрастает адгезия шлака к стали.

Нами установлено, что с увеличением содержания фтористого кальция в выпускаемых шлаках загрязненность металла неметаллическими включениями возрастает, а качество шарикоподшипниковой, конструкционной и трансформаторной стали снижается [17].

На рис. 5 показано влияние содержания фтористого кальция в ковшовых пробах шлака на величину баллов по оксидам в стали марки ШХ15.

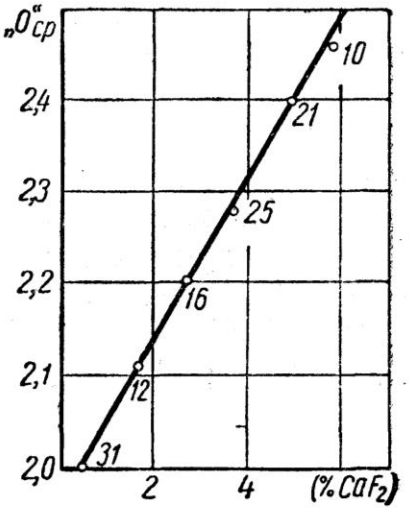


Рис. 5. Кривая зависимости величины среднего балла по оксидам в стали ШХ15 от содержания фтористого кальция в ковшовых известково-шамотных электропечных шлаках.

Для получения высокой эффективности обработки металла шлаками в ковше при выпуске последние должны быть хорошо раскисленными, жидкоподвижными в широком диапазоне температур (т. е. должны быть «длинными», иметь высокое межфазное натяжение на границе шлак — металл) и быть способными к быстрой коагуляции и всплыванию.

На основании большого количества опытных данных по обработке металла разных марок (ШХ15, конструкционных) электропечными шлаками разного состава установлено, что наиболее чистый металл по неметаллическим включениям получается при ковшовых шлаках следующего состава: FeO менее 0,3%; CaO —48—54%; MgO менее 12%; Σ (CaO + MgO) — 60 — 63%; Σ (SiO_2 + Al_2O_3) $\approx$ 32 $\div$ 35%; $CaF_2 < 2{,}0\%$.

Вопросы влияния глинозема в шлаке на качество металла будут рассмотрены отдельно.

* * *

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. В работе показано большое влияние на качество стали ШХ15 и других марок условий обработки металла электропечными шлаками в ковше.

2. Рассчитано изменение удельной поверхности соприкосновения металла со шлаком при различной степени дробления его, а также показана зависимость величины радиуса частичек шлака

от высоты падения струи металла и межфазного натяжения на границе шлак — металл. Степень эмульгирования шлака возрастает с увеличением высоты падения струи на шлак, жидкотекучести шлака и с понижением межфазного натяжения.

3. При обработке металла шлаками в ковше во время выпуска поверхность раздела металл — шлак увеличивается в $1 \cdot 10^4$ — — $1 \cdot 10^5$ раз, вследствие чего десульфурация и раскисление металла протекают очень быстро.

4. Установлено, что фтористый кальций в основных известково-шамотных электропечных шлаках вреден, так как сильно повышает активность закиси железа в нем и резко понижает межфазное натяжение, способствует запутыванию шлаковых частиц в металле, чем приводит к загрязнению стали неметаллическими включениями.

5. Наиболее низкие баллы по оксидам и сульфидам в стали ШХ15 получены при обработке металла электропечными шлаками следующего состава: FeO менее 0,3%; CaO — 48 — 54%, MgO менее 12%:, Σ (CaO + MgO) — 60 — 63%; Σ ($SiO_2 + Al_2O_3$) 32 — 35%; $CaF_2 < 2{,}0\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адам Н. Г., Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947.
2. Баум Б. А., Курочкин К. Т., Умрихин П. В., «Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо», 1960, № 3, стр. 62.
3. Ван Цзин-Тан, Карасев Р. А., Самарин А. М., «Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо», 1960, № 1, 2.
4. Еднерал Ф. П., Калинина З. И., «Известия высших учебных заведений ЧМ», 1958, № 2, стр. 48.
5. Кербер и Ольсен, «Сталь» 1941, № 5, стр. 72.
6. Левин А. М., Данилов И. М., Еременко С. Е., Правдина Т. З., «Известия высших учебных заведений ЧМ», 1958, № 1, стр. 55.
7. Попель С. И., Есин О. А., Никитин Ю. П., ДАН СССР, т. 83, № 2, 1952.
8. Попель С. И., «Известия высших учебных заведений ЧМ», 1958, № 4, 11; «Журнал физической химии» 1958, № 32, стр. 2398—2408.
9. Ребиндер П. А., «Качественная сталь», 1934, № 3, стр 23—24.
10. Рутковский В. Б., Сб. «Электрометаллургия стали и ферросплавов», Труды ДМетИ, вып. 21, 1963, Днепропетровск.
11. Сапиро С. И., «Сталь», 1946, № 7—8, стр. 449—459; «Сталь», 1947, № 5, стр. 395—399.
12. Холодов А. И., Физико-химические основы производства стали, Труды III конференции, Изд. АН СССР, 1957.
13. Чуйко Н. М., Труды Всесоюзного совещания сталеплавильщиков, 1961, «Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо», 1959, № 1
14. Царевский Б. В., Попель С. И., «Известия высших учебных заведений ЧМ», 1960, № 8, стр. 15—22, № 2, стр. 12—16.
15. Чуйко Н. М., Рутковский В. Б., Конищев М. П., Перевязко А. Ф., Трегубенко А. Ф., Яцкевич И. С., Забалуев И. П., Курганов В. В., Бабков Т. М., Антипенко Г. И., «Известия высших учебных заведений ЧМ», 1960, № 8.
16. Чуйко Н. М., Рутковский В. Б. Перевязко А. Т., Антипенко Г. И. и др., «Металлургическая и горнорудная промышленность», 1960, № 4.
17. F. A. Holden, W. D. Kindery, I. of Phys. Chem, 59, 557, 1955.
18. W. Ecche, O. Peter, Archiv. jür das Elsenhutten wesen, 27, 355, 1956.

УДК 669.001/06

Б. И. ЕМЛИН, С. И. ХИТРИК,
С. Т. РОСТОВЦЕВ, М. И. ГАСИК,
С. Н. КИЛЕССО, В. А. МАНЬКО

Днепропетровский металлургический институт. Кафедра электрометаллургии

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ Al—O И Al—O—C

Последовательность превращений в системах Al—O и Al—O—C до сих пор является спорной. Наиболее сложными и недостаточно изученными вопросами справедливо считаются условия образования и области существования низших окислов Al_2O, AlO и оксикарбидов Al_4O_4C и Al_2OC.

По-видимому, одними из первых Бауэр и Бруннер [1] предположили, что в системе Al—Al_2O_3 возможно образование AlO на основании того, что при 15% Al и 2050° был обнаружен максимум на линии ликвидус, отвечающий составу Al_8O_9. П. Ф. Антипин с сотрудниками [2] расчетным путем определил теплоту образования этого субокисла (—25000 *кал)*. Образование газообразного субокисла было подтверждено спектральным анализом [3]. Предполагалось, что состав его близок к AlO.

В исследовании М. С. Белецкого и М. Б. Рапопорта [4] установлено, что продуктом взаимодействия Al_2O_3 и Al является Al_2O. Бревер и Серси [5] полагают, что возможна реакция $Al_2O_3+Al=3AlO$, причем давления паров субокислов, определенные в этой работе, близки к данным И. С. Куликова [6]. Исследования Хоха и Джонстона [7] показали, что взаимодействие между Al и Al_2O_3 начинается уже при 1100°. Между 1100 и 1600° протекает реакция с образованием твердой Al_2O. При температурах выше 1700° в продуктах обнаружен только AlO. Между 1500 и 1600° возможно образование твердых AlO и Al_2O. При 1900° и выше обнаружено сильное испарение смеси Al_2O_3—Al.

В противоположность этой работе, исследования [8] при 1 *мм* рт. ст. (1500—1700°) в атмосфере аргона (2200°) привели к выводу о том, что нагревание смеси Al_2O_3 и Al не приводит к образованию AlO; в паровой фазе обнаружился только Al_2O, при этом снижалась температура плавления Al_2O_3 до 1945°, что, по мнению автора, свидетельствовало о растворении Al_2O в Al_2O_3.

С. Т. Ростовцев [9] наиболее вероятной формой низшего окисла считает Al_2O.

Фаза, подобная обнаруженной в работе [4], определена в исследовании Верта и др. [10]; выше 1650° существовала фаза, напоминающая γ-Al_2O_3; а выше 1750° — гексагональная составляющая, аналогичная по своим свойствам Al_2O. Н. Е. Филоненко с сотрудниками [11] на основании рентгеновского, спектрального, петрографического и химического анализов установила возможность протекания реакции $3Al_2O_3+C=2(AlO\cdot Al_2O_3)+CO$. Шпинель обладает температурой плавления

1980—1990° и микротвердостью 2070 *кг/мм*². Определены и другие свойства шпинели. В работе [12] изучена газообразная молекула Al_2O.

Термодинамические свойства субокислов, приводимые в работах [5, 13—16], также разноречивы.

Условия существования составляющих фаз в системе Al—O—C определил М. С. Хрущев [17] в предположении, что устойчивыми конденсированными фазами в этой системе являются Al, Al_4C_3, Al_2O_3 и C. При этом из-за отсутствия значений термодинамических величин не учитывалось образование твердых растворов между Al_2O_3 и Al_4C_3. Автор на основании работы Фостера и др. [18] полагал, что Al_2OC и Al_4O_4C устойчивы до 2000°. Данные Фостера относятся к системе Al_2O_3—Al_4C_3. Укажем, что стабильность существования оксикарбидов при пониженных температурах подтверждена в ряде работ [18—23]. Нам удалось синтезировать Al_2OC путем восстановления электрокорунда углеродом при 1960°. Степень восстановления при этом составила 66,7%, что соответствует полному превращению $Al_2O_3 \longrightarrow Al_4O_4C \longrightarrow Al_2OC$. Кристаллы Al_4O_4C обнаруживаются также в промежуточных и конечных продуктах плавки алюминиевых сплавов электротермическим методом [23].

Образование оксикарбидов и низших окислов алюминия при восстановлении Al_2O_3 углеродом при 2000—3000° установлено В. П. Елютиным с сотрудниками [21, 24].

Требуют уточнения, ввиду имеющихся данных, условия существования Al_2O, AlO, Al_4O_4C и Al_2OC, а также последовательность и характер превращений в системах Al—O и Al—O—C. Это важно тем более, что в последнее время в некоторых сообщениях выдвигается представление о «новом типе диссоциации окислов» — диссоциации в присутствии восстановителя. Так, при трактовке механизма перехода алюминия из шлака в металл авторы работы [25] указывают: «при взаимодействии железа с глиноземом шлака может происходить растворение алюминия и кислорода в металле в результате диссоциации глинозема по реакции $Al_2O_3 = 2[Al] + 3[O]$».

В настоящей работе изучена термодинамика реакций в системах Al—O и Al—O—C с учетом возможного устойчивого существования в соответствующих температурных интервалах низших окислов алюминия и образования соединений в системе Al_2O_3—Al_4C_3.

В соответствии с последними термодинамическими данными [26] для реакции

$$4\,Al_{ж} + O_2 = 2\,Al_2O_{газ}, \qquad (1)$$

$$\Delta G_1^0 = -94000 - 26{,}12\,T.$$

Значение ΔG^0 для следующей ступени окисления

$$2\,Al_2O_{газ} + O_2 = 4\,AlO_{газ} \qquad (2)$$

может быть получено косвенным методом с использованием термодинамических данных для реакций (1) и (3):

$$2\,Al_{ж} + O_2 = 2\,AlO_{газ},$$
$$\Delta G_3^0 = 7000 - 53{,}24\,T. \qquad (3)$$

Тогда $\Delta G_2^0 = 2\Delta G_3^0 - \Delta G_1^0 = 108000 - 80{,}36\,T.$

Для расчета ΔG^0 реакции

$$4\,AlO_{газ} + O_2 = 2\,Al_2O_3 \qquad (4)$$

используем данные уравнения

$$2\,Al_{ж} + {}^3/_2O_2 = Al_2O_{3ж}, \qquad (5)$$

$$\Delta G_5^0 = -401400 + 76{,}80\,T,$$

$$\Delta G_4^0 = 2\,(\Delta G_5^0 - \Delta G_3^0) = -816800 + 260{,}08\,T.$$

Окисление $Al_2O_{газ}$ протекает по реакции

$$Al_2O_{газ} + O_2 = Al_2O_{3\,тв}, \qquad (6)$$

$$\Delta G_6^0 = -354500 + 89{,}97\,T.$$

Приравнивая ΔG_1^0 и ΔG_6^0, определим равновесную температуру реакции

$$2\,Al_2O_{газ} = 4\,Al_{ж} + Al_2O_{3\,тв}, \qquad (7)$$

$$T = \frac{-354500+94000}{-26{,}12-89{,}97} = 2240\,°K.$$

При пониженных температурах

$$^4/_3\,Al_{ж} + O_2 = {}^2/_3\,Al_2O_{3\,тв}. \qquad (8)$$

Для ΔG_8^0 получаем

$$\Delta G_8^0 = {}^1/_3(\Delta G_1^0 + {}^2/_3\,\Delta G_6^0) = -267670 + 51{,}27\,T.$$

Из уравнения для ΔG^0 могут быть легко получены уравнения для $\lg P_{O_2}$.

На рис. 1 показана диаграмма зависимости $\lg P_{O_2}$ от температуры, построенная по этим уравнениям. В точке с координатами 2240°К и $\lg P_{O_2} = -14{,}87$ система Al — O безвариантна. Ниже 2240°К $Al_2O_{газ}$ неустойчив: $3\,Al_2O \rightarrow 4\,Al + Al_2O_3$, что дает для процесса отнятия кислорода одну ступень: $Al_2O_3 \rightarrow Al_{ж}$. Выше 2240°К процесс имеет двухступенчатый характер:

$$Al_2O_{3\,ж} \rightarrow Al_2O_{газ} \rightarrow Al_{ж}.$$

Температура образования $AlO_{газ}$ может быть получена из уравнений ΔG_2^0 и ΔG_4^0:

$$T = \frac{108000+816800}{80{,}36+260{,}08} = 2716{,}5\,°K.$$

Ниже 2716,5°К должен идти распад AlO

$$4\,AlO = Al_2O + Al_2O_3.$$

Выше 2716,5°К превращения в системе Al — O идут по схеме

$$Al_2O_3 \rightarrow AlO \rightarrow Al_2O \rightarrow Al.$$

И. С. Куликов [6] указывает, что над системой $Al - Al_2O_3$ в равновесных условиях существует газ, который при 2680°К состоит из 21,96% Al, 0,34% $Al_{2\,газ}$ и 77,7% Al_2O. При этом не исключено образование растворов, например, AlO в Al_2O_3.

При расчете равновесия в системе Al — O — C используем в качестве исходных величин уравнения ΔG^0, полученные расчетным

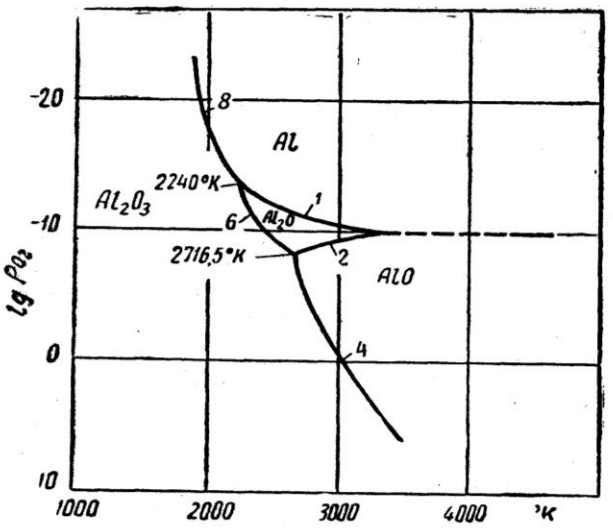


Рис. 1. Зависимость упругости диссоциации от температуры для системы Al—O (цифры у кривых — номера реакций по тексту).

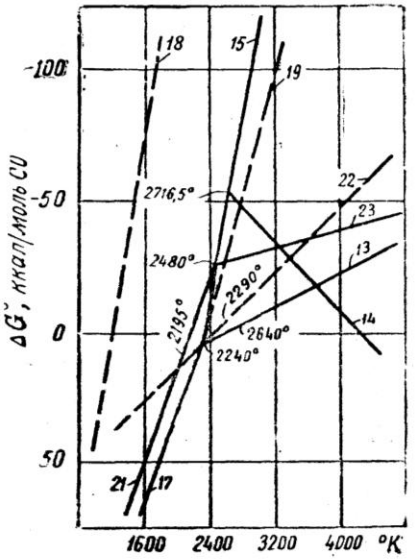


Рис. 2. Зависимость ΔG° от температуры (система Al—O—C). Цифры у прямых — номера реакций по тексту.

путем, исходя из данных [19]. В таблице сведены результаты расчетов. Теоретическая температура начала реакции (18) по уравнению равна 1145°. По нашим экспериментальным данным, уже при 1320—1400° при восстановлении глинозёма углеродом начиналось заметное выделение окиси углерода. Скорость процесса достигала 0,73 *л* CO в минуту при общем количестве выделившейся CO 10 *л*.

Для процесса прямого восстановления Al_2O_3 до Al_2OC расчетная температура начала реакции составляет 2270°К, что также близко к полученным экспериментальным данным [22].

На рис. 2 изображена зависимость ΔG^0 от температуры, где пунктиром показаны значения $\Delta G^0 = \varphi(T)$ реакций с образованием растворов в системе $Al_4C_3 - Al_2O_3$. Скорость этих процессов значительно меньше, чем с образованием газообразных Al_2O и AlO, для которых приведенная зависимость изображена сплошными линиями. Как следует из рис. 2, диаграмма равновесия в системе Al — O — C имеет три тройных точки, в которых система безвариантна.

Первая — с координатами 2240° и $\Delta G^\circ = 6270$ *кал* отвечает пересечению линий $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ для реакций (13) и (16); линия (17) получена как среднее геометрическое из (13) и (16). Вторая — с координатами 2480° и $\Delta G^\circ = -25400$ *кал* — отвечает одновременному существованию равновесий реакций (16) и (23); ниже 2480° (16) и (23) переходят в (21). Восстановление Al_2O_3 до Al_4C_3 возможно при 2195°К, что удовлетворительно совпадает с нашими экспериментальными данными (2253—2273°К) [22]. Третья точка (2716,5°К и $\Delta G^\circ = -215{,}6$ *ккал*) определяет нижнюю температурную границу устойчивого существования

Результаты расчетов ΔG^0 для реакций в системе Al—O—C

№ реакции	Реакция	Уравнение для ΔG^0	Путь получения уравнения или источник
10	$4Al_ж + 2O_2 + C = Al_4O_4C_{тв}$	$-543100 + 16{,}7\ T$	[19]
11	$4Al_ж + O_2 + 2C = 2Al_2OC_{тв}$	$-171400 + 6{,}67\ T$	[19]
12	$2C + O_2 = 2CO$	$-56400 - 40{,}32\ T$	[19] (вспомог. ур-ние)
13	$2Al_2O_{газ} + 2C = 4Al_ж + 2CO$	$-37600 - 14{,}20\ T$	$\Delta G^0_{13} = \Delta G^0_{12} - \Delta G^0_1$
14	$4\ AlO_{газ} + 2C = 2\ Al_2O_{газ} + 2CO$	$-164400 + 40{,}02\ T$	$\Delta G^0_{14} = \Delta G^0_{12} - \Delta G^0_2$
15	$2\ Al_2O_{3\ ж} + 2C = 4\ AlO_{газ} + 2CO$	$760400 - 300{,}40\ T$	$\Delta G^0_{15} = \Delta G^0_{12} - \Delta G^0_4$
16	$Al_2O_{3\ ж} + 2C = Al_2O_{3\ газ} + 2CO$	$298100 - 130{,}29\ T$	$\Delta G^0_{16} = \Delta G^0_{12} - \Delta G^0_6$
17	$^2/_3\ Al_2O_{3\ ж} + 2C = {}^1/_3 Al_ж + 2CO$	$211270 - 91{,}60\ T$	$\Delta G^0_{17} = \Delta G^0_{12} - \Delta G^0_8$
18	$2Al_2O_{3\ газ} + 3C = Al_4O_4C_{тв} + 2CO$	$203300 - 177{,}43\ T$	$\Delta G^0_{18} = \Delta G^0_{10} + \Delta G^0_{12} - 2\Delta G^0_5$
19	$Al_2O_{3\ ж} + 2C = Al_2OC_{тв} + 2CO$	$259400 - 113{,}89\ T$	$\Delta G^0_{19} = {}^1/_2 (\Delta G^0_{11} + 2\Delta G^0_{12} - 2\Delta G^0_5)$
20	$4Al_ж + 3C = Al_4C_3$	$-41550 + 5{,}10\ T$	[19]
21	$^2/_3 Al_2O_{3\ ж} + 3C = {}^1/_3\ Al_4C_{3\ тв} + 2CO$	$197420 - 89{,}89\ T$	$\Delta G^0_{21} = \Delta G^0_{20} - {}^1/_3\ \Delta G^0_5 + \Delta G^0_{12}$
22	$2\ Al_2OC = 2\ Al_2O_{газ} + C$	$77400 - 32{,}79\ T$	$\Delta G^0_{22} = \Delta G^0_1 - \Delta G^0_{11}$
23	$2\ Al_2O_{газ} + 5C = Al_4C_{3\ тв} + 2CO$	$-3950 - 9{,}10\ T$	$\Delta G^0_{23} = \Delta G^0_{20} - \Delta G^0_1 + \Delta G^0_{12}$

AlO. Ниже 2716,5° в равновесных условиях восстановление идет с образованием Al_2O. До 2195°С восстановление возможно только до Al_4O_4C.

В газовой фазе, состоящей при высоких температурах практически нацело из CO, при 2290° появляется Al_2O; в твердых или жидких продуктах равновесной фазой является Al_4O_3.

Восстановление Al_2O углеродом с образованием металлического алюминия возможно выше 2640°К. Согласно [17], эта температура равна 2528°К. Эта схема термодинамически предпочтительна до температуры, определяемой из равенства $\Delta G^0_{22} = \Delta G^0_{23}$:

$$T = \frac{77400+3950}{32{,}79-9{,}10} = 3434\ °К.$$

Выше 2716,5° восстановление протекает с образованием AlO. Следует отметить, что нижний предел области устойчивости Al_2O и AlO сохраняется при переходе от системы Al—O и Al—O—C, т. е. в присутствии C температура устойчивого существования субокислов алюминия не изменяется. Другое толкование, предполагающее, например, «снижение температуры диссоциации окисла в присутствии углерода», противоречит закону Гесса, поскольку все взаимодействия в системе Al—O—C могут быть получены косвенным путем из взаимодействия в системе Al—O и реакции $2C+O_2=2CO$. Справедливость этого утверждения видна из сравнения температуры образования Al_2O и AlO по рис. 1 и 2. При переходе к системе Al—O—C изменяется прочность окислов вследствие изменения значения $\Delta G°$ при сохранении соотношения между ΔH и ΔS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bauer E., Brunner R. Z. Electrochem., 1934, Bd. 40, 154.
2. Антипин П. Ф. и др. Электрохимия расплавленных солей. ОНТИ, 1937.
3. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М., изд-во ИЛ, 1949.
4. Белецкий М. С., Рапопорт М. Б. ДАН СССР, 1951, 80, № 5.
5. Brewer L., Searry A. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5408.
6. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М., изд-во «Металлургия», 1969, 219.
7. Hoch M., Jonston M. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2560.
8. Cochran C. N. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2190.
9. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. М., Металлургиздат, 1956, 126.
10. Верт Ж. Л. и др. ДАН СССР, 116, 1957, № 5, 834.
11. Филоненко Н. Е. и др. ДАН СССР, 115, 1957, № 3, стр. 583.
12. Milton J. Linevsky, White David, Mann D. J. Chem. Phys., 1964, 41, № 2.
13. Герасимов Я. И. и др. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Изд-во «Металлургия», 1966, т. 4.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко. Изд. АН СССР, 1962.
15. Coughlin J. P. U. S. Bur of Mines. Bull., 1954, 542.
16. Беляев А. И. Рапопорт М. Б., Фирсанова Л. А. Электрометаллургия алюминия. Металлургиздат, 1953, стр. 493.
17. Хрущев М. С. Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 6, стр. 46.
18. Foster L., Long G., Hunter M., J. Amer. Cer. Soc., 1956, 39, № 1.
19. Cox J. H., Pidgeon L. M. Canad J. Chem., 1963, № 3, 671.
20. Филоненко Н. Е. и др. ДАН СССР, 124, 1959, № 1.
21. Елютин В. П. и др. Изв. вузов, Черная металлургия, 1968, № 7, стр. 5.
22. Емлин Б. И., Папин Г. Г., Ростовцев С. Т. В сб. тр. ДМетИ, вып. 3, 1965, стр. 36.
23. Филоненко Н. Е., Хитрик С. И., Емлин Б. И. и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 3, стр. 36.
24. Елютин В. П. и др. В сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов», 1970, изд-во «Наука», 187.
25. Забалуев Ю. И. и др. Некоторые вопросы восстановления алюминия при переплаве под слоем шлака. Сб. тр. ЦНИИЧМ, вып. 70, 1969, стр. 133.
26. Эллиот Д. Ф. и др. Термохимия сталеплавильных процессов. Изд-во «Металлургия», 1969.

Б. И. ЕМЛИН, канд. техн. наук, В. В. МУРАХОВСКИЙ, инж.,
В. И. РУЩУК, инж., П. И. ВОЛЬПИН, инж.,
Е. А. ВУКОЛОВ, инж., Н. М. ДЕХАНОВ, инж.,
Р. И. РАГУЛИНА, инж., М. П. АВДЕЕВ, инж.,
В. И. МАЛЫШЕВ, инж., З. И. ИОРДАНОВА, инж.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО КРЕМНЕАЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА (СИЛУМИНА) БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ШИХТЕ ГЛИНОЗЕМА*

Ограниченность запасов высококачественных бокситов, а также сложность и высокая стоимость электролитического способа получения алюминия и его сплавов определили появление электротермических способов производства силумина [1—5], часть которых находится в стадии полупромышленной и лабораторной проверки.

В настоящей работе приводятся основные результаты промышленного опробования технологии получения кремнеалюминиевого сплава, идущего для производства силумина, из вторичных необогащенных каолинов Приазовского рудоуправления следующего химического состава в пересчете на прокаленное вещество, %:

Al_2O_3	43,0	Fe_2O_3	1,18
SiO_2	53,7	CaO	0,23
TiO_2	1,25	MgO	0,18

Сущность разрабатываемого метода состоит в предварительной выплавке из каолина передельного электрокорунда с низким содержанием кремнезема, окислов железа и титана и последующей плавке первичного сплава из электрокорунда и кварцита. Опытные плавки передельного электрокорунда проводили в печи с трансформатором мощностью 4500 *ква*. В качестве шихтовых материалов использовался каолин, антрацит марки АК и чугунная стружка. **

При расчете шихты принимали, что 89% кремния, 2% алюминия, 90% железа и 50% титана переходит в металл, а 10% кремния

---

* Работа проводилась под руководством докт. техн. наук С. И. Хитрика. В работе принимали участие: М. И. Гасик, В. И. Румянцев, И. Р. Каминский, Ю. В. Лагунов, А. Г. Кучер, В. А. Кравцов, А. А. Драгун, Г. Г. Папин.

** Целесообразнее использовать стальную стружку, чтобы не загрязнять получающийся попутно ферросилиций фосфором.

испаряется в виде низшего окисла. Электрокорунд выплавляли прерывным процессом с полным выпуском продуктов плавки из печи, что позволяло получить электрокорунд, свободный от корольков ферросплава. Благодаря максимальному восстановлению кремния из каолина был получен передельный электрокорунд с низким содержанием окислов железа и титана.

Количество стружки рассчитывали, исходя из получения в качестве попутного продукта 45%-ного ферросилиция, количество которого по расчету должно составить примерно 800 *кг* на 1 *т* электрокорунда. Ферросилиций выпускали через нижнюю летку, а электрокорунд — через верхнюю.

В результате трех опытных плавок было получено 20 *т* передельного электрокорунда, химсостав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1

Номер плавки	Химический состав, %				
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
6/26	97,33	0,4	0,4	0,8	0,58
6/27	92,8	4,5	0,3	0,8	0,67
6/28	92,6	4,7	0,3	1,4	0,50

Удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии на 1 *т* передельного электрокорунда составил:

Каолина (п. п. п. 12%)	2590 *кг*
Антрацита	489 »
Стружки	347 »
Электроэнергии	8900 *квт · ч*

Необходимо отметить, что эти данные получены при неблагоприятных условиях работы печи (выход из строя масляного выключателя и другие простои).

Как видно из табл. 1, электрокорунд, полученный из каолина, практически не отличается от абразивного электрокорунда, выплавляемого из высококачественных бокситов.

Опытные плавки второй стадии процесса —получение первичного сплава — проводились в период, предшествующий капитальному ремонту печи, выплавляющей кристаллический кремний. Из-за кратковременности кампании нельзя было осуществить некоторые необходимые меры по подготовке печи к плавкам и исследовать

влияние различных факторов на технологию плавки. В опытных плавках преследовалась основная цель: определение возможности выплавки первичного кремнеалюминиевого сплава из кусковых передельного электрокорунда и кварцита без использования в шихте глинозема.

Электрокорунд и кварцит Баническогo месторождения дробили до кусков размером 10—80 *мм*, а антрацит марки АП — до размеров 0—25 *мм*. Мелочь антрацита не отсеивалась из-за отсутствия необходимого оборудования. Антрацит содержал 2% золы и 2% летучих. Состав усредненных проб кварцита и золы антрацита приводится в табл. 2.

Таблица 2

Материал	Химический состав, %			
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
Кварцит . .	0,30	99,0	0,20	—
Зола .	34,9	45,0	7,30	1,70

При расчете шихты было принято, что количество восстановителя равно 100% от теоретически необходимого, а в сплав переходит алюминия — 95%, кремния — 82%, железа и титана — 100%.

Содержание алюминия в сплаве повышалось постепенно изменением соотношения количеств электрокорунда и кварцита в шихте. После частичного проплавления колошника печь была переведена с выплавки кристаллического кремния на первичный сплав. В начале плавок вторичное напряжение было равно 130 *в* при силе тока около 40 *ка*. Через 8 *ч* трансформатор переключили на напряжение 138 *г*, при силе тока 40—42 *ка*. Колошник печи в течение всей опытной кампании находился в удовлетворительном состоянии. Обвалов шихты и больших свищей не наблюдалось, а шихта спекалась незначительно. Периодической опиковкой шихты поддерживался нормальный ее сход.

В течение первых четырех часов сплав выпускался непрерывно, затем летка была закрыта и открывалась периодически примерно через каждые 3 *ч*. Летку прожигали электрической дугой и пробивали металлическим прутом, что обусловило повышение содержания железа в сплаве.

Данные о составе шихты, расчетный и фактический составы сплава приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, содержание алюминия в сплаве приближалось к расчетному после 18 *ч* работы печи, что было вызвано наличием значительного количества кремнезема в печи, оставшегося от предыдущих плавок кристаллического кремния. Очевидно, что при переходе на шихту, рассчитанную на получение 63 и 69% алю-

миния в сплаве, и при плавке в течение 8 *ч* содержание алюминия не повышалось до расчетного. Конечное содержание алюминия

Таблица 3

Номер плавки	Время выпуска от начала плавки, *мин*	Химический состав сплава, %								Состав шихты, *кг*		
		фактический				расчетный				Электрокорунд	Кварцит	Антрацит
		Al	Si	Fe	Ti	Al	Si	Fe	Ti			
—	1—00	1,67	96,2	0,44	0,24	35,7	63,2	0,51	0,91	100	220	129
—	3—00	12,8	83,6	2,30	0,54	53,8	44,7	0,51	0,91			
1	5—00	13,8	82,8	1,34	0,54	53,8	44,7	0,51	0,91			
2	7—00	26,0	71,0	3,03	0,86	53,8	44,7	0,51	0,91			157
3	10—00	44,7	51,7	2,88	1,10	53,8	44,7	0,51	0,91	200	200	
4	12—50	42,5	49,6	7,11	0,85	53,8	44,7	0,51	0,91			
5	15—20	43,2	51,7	4,24	1,05	53,8	44,7	0,51	0,91			
6	18—00	47,7	48,6	2,64	0,85	53,8	44,7	0,51	0,91			
7	21—00	44,7	51,3	2,95	1,16	53,8	44,7	0,51	0,91			
8	25—00	47,8	41,7	9,30	1,05	62,8	35,6	0,52	1,06	300	200	197
9	28—10	45,8	49,0	4,18	1,05	62,8	35,6	0,52	1,06			
10	30—30	47,8	47,8	3,25	1,10	68,6	29,7	0,52	1,16	400	200	230
11, 12	33—30	44,2	51,2	3,22	1,37	68,6	29,7	0,52	1,16			

в конце плавок с учетом внесенного железа инструментом и пробницей составило 53%. Общее количество полученного сплава 8800 *кг*.

Из-за кратковременности опытной кампании нельзя достаточно достоверно определить расходные коэффициенты на 1 *т* сплава. Можно сделать только приблизительные расчеты. Так, расход электроэнергии на 1 *т* сплава составил 14 800 *квт.ч*, электрокорунда — 1450, кварцита — 1300 и антрацита — 1100 *кг*.

Опытные плавки проводили в неблагоприятных условиях, так как продолжительность опытной кампании была ограничена из-за необходимости выполнения плана выплавки кремния. В качестве восстановителя применялся антрацит марки АП, являющийся наиболее непригодным восстановителем для получения первичного сплава. Из-за того, что летка однофазной печи расположена между электродами и значительно удалена от них, затруднялось проведение нормальных выпусков. Размер кусков электрокорунда и кварцита должен быть равен 5—25 вместо 10—80 *мм*. Кроме того, в антраците было много мелочи менее 5 *мм* (до 60%).

Однако несмотря на перечисленные недостатки, из опытных

плавок с использованием кусковых электрокорунда и кварцита можно сделать вывод, что выплавка первичного сплава без использования в шихте глинозема принципиально возможна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. материалов технической информации, Гипроалюминий, 1957, 1, стр. 21—32.
2. A. Anotonescu, M. Fruchter, Pev. chim RPR, 1961, 12, 3, 150—156.
3. E. Herrman, Z. Metalhunde, 1962, 53, 10, 617—632.
4. E. Balazs, E. Becker Kohust lapok, 1963, 96, 1, 20—25.
5. Hutnicke listy, 1963, 6, 416—426, 7, 489—499.

УДК 661.665.3:669.054.7

А. Н. ПОРАДА, М. И. ГАСИК, М. М. ГАСИК,
В. К. РУДЕНКО, В. С. ПЕТРУНОВ

ФАЗОВЫЙ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШКА КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Описано нову технологію виплавки у дугових електропечах блокпроцесом карбіду бору та одержання з нього порошків високої якості; наведені наслідки досліджень хімічного, фазового та гранулометричного складів порошків. Показано, що розподіл частинок шліф- і мікропорошків карбіду бору за розмірами підлягає закону Розена—Раммлера—Шперлінга. Встановлені параметри такого розподілу для порошків різних марок, розраховано зміну питомої поверхні, об'єму та кількості частинок при зменшенні зернистості товарного порошку.

Карбид бора и изделия на его основе широко применяются в различных отраслях промышленности [1]. В частности, в металлообрабатывающей отрасли он используется для абразивной обработки в шлифовально-полировальных операциях [2, 3]; в порошковой металлургии — для изготовления конструкционной керамики (броневых плит облицовочной брони кабин самолетов и вертолетов, противоударной одежды [4, 5]), горячепрессованной керамики на основе системы B_4C—TiB_2—TiO_2 [6], износостойких композиций системы B_4C — Al_2O_3 [7]; в атомной энергетике — для производства поглотителей нейтронов в регулируемых стержнях ядерных реакторов.

В этой связи представляют интерес не только рост объема производства карбида бора, но и его качество, которое во многом определяется протеканием первичной стадии в сложной технологической цепи его получения, а именно, электротермическим процессом восстановления борной кислоты углеродом [1].

В соответствии с ГОСТ 5744—85 карбид бора поставляется в виде шлифпорошков зернистостью 16, 12, 10, 8, 6, 5, 4 и микропорошков марок М40, М28, М14, М10, М7, М5. Получают карбид бора в дуговых трехфазных электрических печах восстановительной плавкой шихты, состоящей из ортоборной кислоты H_3BO_3 (ГОСТ 1870—78) и углерода (графитированного материала, нефтяного кокса, сажи). Борная кислота содержит более 99,9 H_3BO_3 (марок А и Б) и 98,6 % H_3BO_3 (марки В). Содержание золы в применяемом углеродистом восстановителе незначительно ($\leqslant$0,5 %).

Плавка карбида бора на Запорожском абразивном комбинате концерна «Запорожабразив» ведется в дуговых печах новой конструкции по новой технологии. Описанные в монографии [5] конструкция печи и технология не применяются с 1986 г. Мощность каждой новой электропечи повышена до 2 МВ·А, напряжение на низкой стороне может изменяться от 145 до 69,6 В при токе 6—10 кА. Отличительная особенность конструкции новой печи (рис. 1) — наличие двух цилиндрических стальных нефутерованных кожухов. Наружный кожух, устанавливаемый на тележку-подину, имеет диаметр и высоту 2 м, а внутренний — диаметр 1,6, высоту 1,2 м. Внутренний кожух подвешивается на тягах и при помощи специального механизма вертикально перемещается по ходу плавки. Свежая шихта, состоящая из тщательно перемешанной смеси борной кислоты и углеродистого компонента, подается из печного бункера через раструб в кольцевой зазор между наружным и внутренним кожухами. В процессе плавки внутренний кожух разогревается до 600—700 °С, благодаря чему примыкающая к нему шихта проплавляется (температура плавления B_2O_3 равна 450 °С). Поступление этой шихты в зону электрических дуг регулируется подъемом внутреннего кожуха. Применение такой технологии ведения плавки позволяет вывести процесс дегидратации борной кислоты из зоны с интенсивным нагревом и высоких температур, значительно снизить ее потери при плавке, улучшить качество продукции.

Процесс восстановления B_2O_3, продукта дегидратированной борной кислоты, углеродом описывается балансовой реакцией

$$2B_2O_{3(ж)} + 7C_{(т)} = B_4C_{(т)} + 6CO_{(г)}. \quad (1)$$

Энергия Гиббса реакции (1) в зависимости от температуры изменяется следующим образом:

$$\Delta G_T^0 = 1639247 - 891{,}053\ T,\ \text{Дж/моль}. \quad (2)$$

Условная температура начала реакции (для случая $\Delta G^0{}_T = 0$ при $P_{CO} = 0{,}1$ МПа) равна 1840 К. Следует отметить некорректность расчета температуры начала реакции путем определения температуры, при которой значения упругости диссоциации B_2O_3 и CO равны [5]. Оставляя

за рамками настоящей статьи строгое доказательство всех неточностей такого расчета, укажем, что главная методическая ошибка состоит в неучете термодинамики взаимодействия бора с углеродом по реакции

$$4B_{(т)} + C_{(т)} = B_4C_{(т)}, \quad (3)$$

для которой изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры описывается выражением

$$\Delta G_T^0 = -68652 + 8{,}26\,T, \text{ Дж/моль}. \quad (4)$$

Парогазовая фаза над продуктами системы B — C и B_4C, по данным [8], содержит B_4C, а также комплексы B_2C_3, BC, B_2C и BC_2. По-

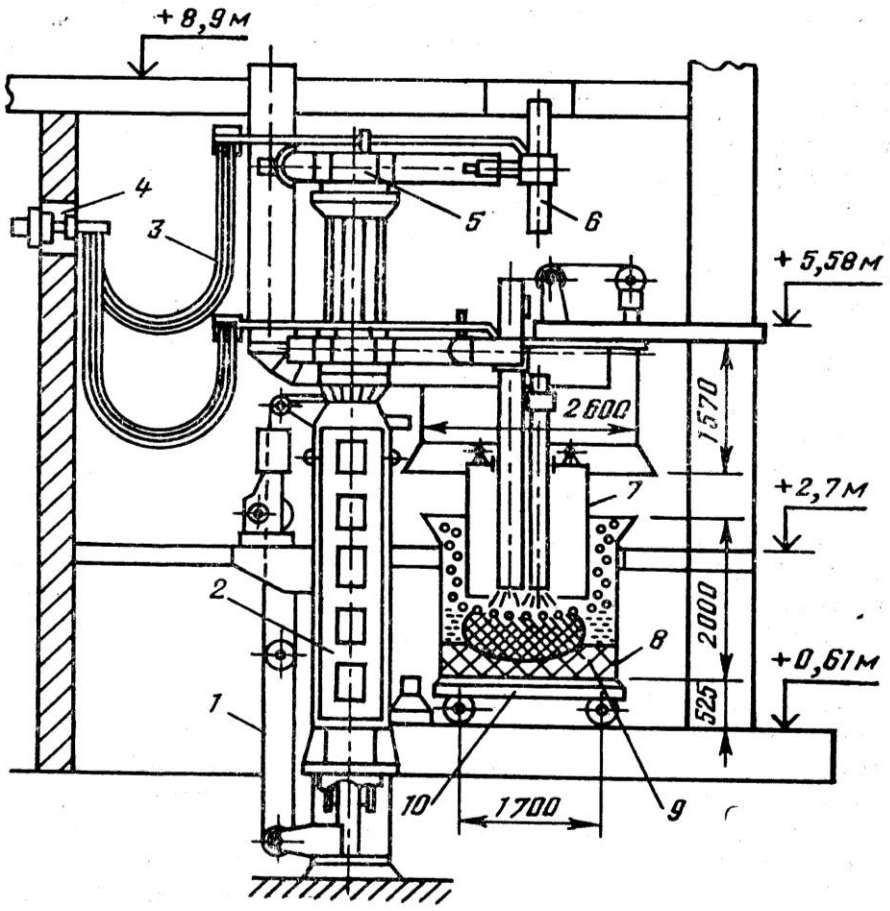


Рис. 1. Общий вид трехфазной дуговой печи новой конструкции для выплавки карбида бора, мощность 2МВ·А.

1 — трос; *2* — стойка механизма перемещения электрода; *3* — гибкий кабель; *4* — проем; *5* — рукав электрододержателя; *6* — электрод; *7* — подвижный кожух; *8* — наружный кожух; *9* — подина; *10* — выкатная тележка.

скольку в печи при выплавке карбида бора содержатся CO, CO_2, H_2O, N_2, возможны побочные реакции, например реакция взаимодействия N_2 и карбидного расплава с образованием пока что малоизученных соединений, выделяющихся в процессе кристаллизации карбида бора в виде избыточных фаз. Полученный блок карбида бора массой 300—350 кг извлекают, охлаждают, дробят в щековых дробилках и подвергают мокрому размолу в стержневых и шаровых мельницах. Выплавленный карбид бора имеет состав, % (мас.): 75—78 $B_{общ}$, 1—2 B_2O_3, 21—24 $C_{общ}$, 1—1,5 $C_{своб}$.

Измельченный в шаровых мельницах карбид бора после промывки горячей водой, обогащения в 5 %-ной серной кислоте, последующей нейтрализации и сушки классифицируется на грохотах с выделением шлифпорошков различной (16—4) зернистости. Такие порошки имеют

более высокое содержание B_4C (98,0—99,5 %), а также низкую массовую долю B_2O_3 (0,15—0,20 %) и свободного углерода (0,2—1,5 %).

Микропорошки получают путем сухого измельчения шлифпорошков зернистостью 10 и 8 в шаровой вибрационной мельнице марки МВО-40 в течение 8 ч при амплитуде колебания 2 мм, шаровой загрузке 1500 кг и массе измельчаемого порошка 150 кг. Затем, после кислотного обогащения в разбавленной серной кислоте и нейтрализации, микропорошки выделяются из водной среды седиментационным методом. На качество выплавляемого карбида бора существенное влияние оказывают содержание H_3BO_3 и углерода в шихте, крупность восстановителя, тщательность смешения шихтовых компонентов, режим электрической плавки и другие технологические факторы.

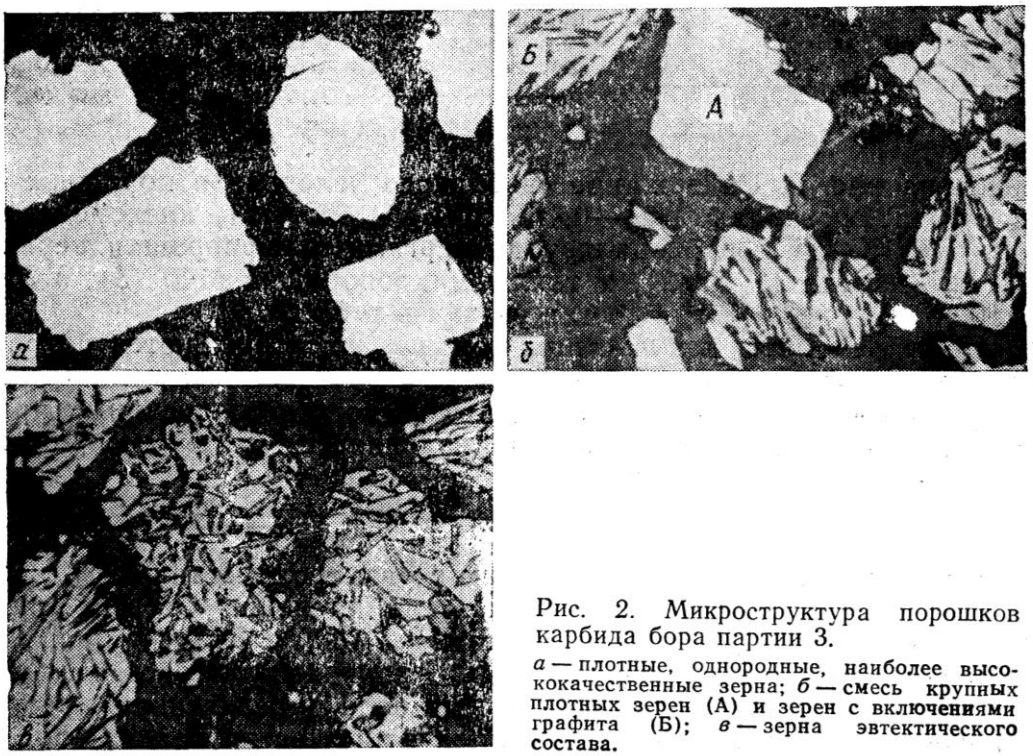


Рис. 2. Микроструктура порошков карбида бора партии 3.

а — плотные, однородные, наиболее высококачественные зерна; *б* — смесь крупных плотных зерен (А) и зерен с включениями графита (Б); *в* — зерна эвтектического состава.

Карбид бора высокого качества в основном находится в виде карбидной фазы с крупнокристаллической структурой плотностью 2,15—2,50 г/см³ (рис. 2, *а*). Параметры кристаллической ромбоэдрической решетки карбида бора зависят от его химического состава (табл. 1). В аналитическом виде эту связь можно представить следующим образом: $a = (2{,}025\, n_B/n_C + 553{,}08) \cdot 10^{-3}$, нм; $c = (4{,}01\, n_B/n_C + 1192{,}83) \times 10^{-3}$ нм. По данным К. Нарита [9], карбид бора имеет параметры: $a = 0{,}5598$, $c = 1{,}212$ нм, $c/a = 2{,}165$.

Таблица 1. Параметры решетки карбида бора различного химического состава

Параметры	$B_{3,4}C$	B_4C	B_5C	B_6C
a	0,560	0,5610	0,5635	0,5651
c	1,2057	1,2090	1,2146	1,2158
a/c	2,15	2,16	2,16	2,15

Таблица 2. Химический состав проб порошков карбида бора, % (мас.)

Партия порошка	B_4C	B_2O_3
1	99,1	0,10
2	98,8	0,12
3	99,4	0,08
4	98,6	0,14
5	93,8	0,15

При избытке углерода в шихте и повышенной крупности используемого восстановителя выплавляемый карбид бора может содержать включения свободного графита (рис. 2, *б*) и зерна эвтектического состава (рис. 2, *в*), что снижает прочностные характеристики материала и его плотность (до 1,7—1,85 г/см³).

Одна из важнейших задач при использовании шлифматериалов из карбида бора — определение их гранулометрического состава и удельной поверхности. Результаты исследования гранулометрического состава на приборе «Хелос» (фирма «Симпатек») методом дифракции лазерного луча приведены на рис. 3. Содержание свободного углерода в порошках карбида бора составляло 0,1—0,4 % (ЛЕКО RC-412), кислорода 0,3—0,6 % (ЛЕКО TC-336). Анализу подвергали шлифпорошки зернистостью 12 (партия 1), 5 (2), а также микропорошки М40 (3), М20 (4) и М10 (5). Их химический состав указан в табл. 2.

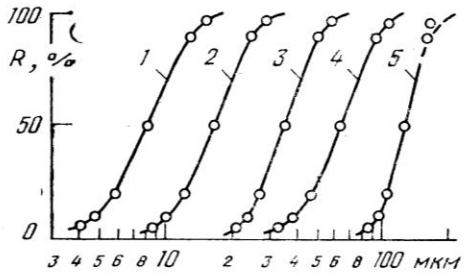


Рис. 3. Изменение гранулометрического состава порошков карбида бора различной зернистости в зависимости от логарифма эквивалентного размера.

Порошок зернистости М10 (*1*), М20 (*2*), М40 (*3*), 5 (*4*), 12 (*5*).

Чтобы выяснить, как частицы порошка распределяются по размерам, результаты анализов обрабатывали на компьютере по определенной программе. Было установлено, что во всех исследованных пробах распределение частиц карбида бора подчиняется уравнению Розена—Раммлера—Шперлинга [10]:

$$D(x) = 100/\exp[(x/F)^n], \qquad (5)$$

где $D(x)$ — остаток порошка фракции с размером частиц x, % (мас); F — мода распределения; n — показатель степени. Остаток частиц порошка фракции $x \geqslant F$ всегда составляет $100/e \approx 36{,}8$ % (мас.).

Следует учитывать, что оценка различных методов измерения размеров частиц предполагает их совершенно определенную (регулярную) форму. Это позволяет свести количество частиц каждой фракции к четкой связи с экспериментально определяемыми величинами, в частности с дифракцией световой волны на частице при лазерном анализе [10]. Так как частицы порошка карбида бора не обладают сферической формой, то статистически определенные параметры уравнения (5) содержат небольшую погрешность (табл. 3). Величина F, примерно соответствующая зернистости порошка, характеризует «среднюю» частицу и определяет положение всех кривых распределения, а величина n — их форму. Для каждой частицы существует выраже-

Таблица 3. Параметры распределения частиц порошка карбида бора по размерам (уравнение Розена—Раммлера—Шперлинга)

Партия порошка	F, мкм	n	Коэффициент корреляции
1	143,5	6,42	0,997
2	76,0	3,53	0,999
3	42,2	4,18	0,997
4	19,9	3,48	0,998
5	9,9	3,14	0,998

Таблица 4. Относительные значения количества зерен в единичной пробе карбида бора, общей площади поверхности этих зерен, площади поверхности одного зерна, его объема

Партия порошка	N_Σ, шт/мг	S_Σ, мкм²/мг	$\bar{S}$, мкм²	$\bar{V}$, мкм³
1	1	1,0	2300	40000
2	25	2,1	197	1570
3	75	3,7	113	526
4	1500	8,3	12,6	26
5	40000	17,0	1	1

ние, по которому можно вычислить площадь ее поверхности [10]

$$s = \beta x^2 \tag{6}$$

и объем

$$v = \alpha x^3 \tag{7}$$

(здесь x — эквивалентный диаметр частицы; β и α — коэффициенты, которые в случае сферы составляют π и $\pi/6$ соответственно). Дифференцированием соотношения (5) и с учетом (6) и (7) можно получить частотные зависимости, характеризующие распределение частиц по массе, объему, поверхности, количеству зерен и т. д. [10]. Анализ следствий из уравнения (5) показывает, что значения максимумов этих распределений (если они выражаются действительными числами) будут находиться в области значений эквивалентных диаметров частиц $x < F$. Поскольку зерна карбида бора имеют несферическую форму, точные значения указанных дифференциальных функций распределения можно вычислить, только зная величину коэффициентов α и β. Интегральные характеристики порошка карбида бора в этом случае можно представить в следующем виде:

$$N_\Sigma = V_0/(\alpha F^3)\cdot\Gamma[1 - 3/n], \tag{8}$$

$$S_\Sigma = V_0\beta/(\alpha F)\cdot\Gamma[1 - 1/n], \tag{9}$$

где N_Σ — общее число зерен в объеме пробы V_0; S_Σ — общая площадь поверхности зерен; Γ — гамма-функция [10]. Средние значения объема $\bar{V}$ и площади поверхности $\bar{S}$ частиц были получены путем деления V_0 и S_Σ на общее число зерен N_Σ:

$$\bar{V} = \alpha F^3/\Gamma[1 - 3/n], \tag{10}$$

$$\bar{S} = \beta F^2\Gamma[1 - 1/n]/\Gamma[1 - 3/n]. \tag{11}$$

Так как частицы порошка несферические, а значения α и β неизвестны, определяли относительное изменение величин N_Σ, S_Σ, $\bar{V}$, $\bar{S}$ при переходе от более крупных фракций порошка к более мелким (табл. 4). Как следует из полученных результатов, при переходе от порошка карбида бора партии 1 (F=143,5 мкм) к порошку партии 5 (F=9,9 мкм) число частиц в единице массы (предполагается, что плотность изотропна) увеличивается, а объем частицы уменьшается в 40 000 раз. Удельная площадь поверхности порошка партии 5 почти в 17 раз больше, чем у порошка карбида бора с зернистостью партии 1.

Сравнительный анализ представленных в табл. 1—4 и рассчитанных на основании уравнения (5) результатов свидетельствует, что процесс изготовления порошка карбида бора из куска, полученного плавкой в дуговой электропечи, характеризуется главным образом чисто измельчающим действием, поскольку показатель степени n примерно постоянен, а мода распределения F уменьшается. Значение n=3—4, отличающееся от единицы, указывает на то, что протекание процессов размола сильно отклоняется от закона излома отдельного изолированного зерна.

Это можно объяснить либо внедрением зерен в размалываемый материал, либо отклонением в распределении частиц внутри фракций от закона Розена—Раммлера—Шперлинга.

Summary. A new technology of boron carbide block smelting in electric arc furnaces is described. Results of investigations of boron carbide chemical and phase composition, particle size distribution are discussed. The particle size distribution of boron carbide powders produced by the new technology is determined by the Rosin-Rammler

relationship. The parameters of the Rosin-Rammler eguation are determined for different boron carbide powders; estimation of changing of the surface area, volume and quantity of particles was provided versus graininess of commercial boron carbide powders.

1. *Порада А. Н., Гасик М. И.* Электротермия неорганических материалов.— М. : Металлургия, 1990.— 232 с.
2. *Гасик М. И., Порада А. Н.* Абразивные материалы // Неорганическое материаловедение в СССР.— Киев : Наук. думка, 1983.— С. 421—433.
3. *Порада А. Н., Гасик М. И.* Абразивные инструменты // Там же.— С. 434—438.
4. *Матушка А.* Промышленное использование соединений бора / Цит. по: ТЮТАНДЗО.—1976.—**29**, № 5.— С. 49—56.
5. *Карбид бора* / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Бондарук, Б. Л. Грабчук.— Киев : Наук. думка, 1988.—273 с.
6. *Структура* и свойства горячепрессованной керамики на основе карбида бора / М. С. Ковальченко, Ю. Г. Ткаченко, В. В. Ковальчук и др. // Порошковая металлургия.—1990.— № 7.— С. 16—20.
7. *Исследование* структуры, прочности и износостойкости материалов системы B_4C — Al_2O_3 / О. Н. Григорьев, Ю. Г. Ткаченко, В. В. Ковальчук и др. // Там же.—1989.— № 6.— С. 89—95.
8. *Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко Б. В.* Термодинамические свойства карбидов.— Киев : Наук. думка, 1973.—259 с.
9. *Нарита К.* Кристаллическая структура неметаллических включений в стали.— М. : Металлургия, 1969.—191 с.
10. *Brenner R., Vidmajer A.* Uber die Rosin-Rammler' sche Verteilung der Korngrössen in Mahlpulvern // Metallwissenschaft und Technik.—1959.—**9**, N 9/10.— S. 395—403.

УДК 661.665.3:621.365.2

А. Н. Порада, О. Л. Кисельгоф
Концерн «Запорожабразив»

М. И. Гасик, В. К. Руденко, В. С. Петрунов
Металлургическая академия Украины

Промышленное освоение технологии выплавки ферросиликоалюминия углеродовосстановительным методом в дуговых электропечах

Разработана технология выплавки ферросиликоалюминия из отходов электрокорундового производства, представляющих собой конгломерат электрокорунда (90—92% Al_2O_3) и образующегося в процессе плавки последнего низкокремнистого ферросилиция (8—12% Si, 1,5—2,5 Ti, 1,5—2,0 Al, 1,5—2,0%C) и нефтяного кокса. Приведены результаты плавок ферросиликоалюминия в промышленной электропечи мощностью 2000 кВ·А. Произведен термодинамический анализ реакции восстановления алюминия и кремния в присутствии железа. Разработаны технические условия на ферросиликоалюминий и ферросиликоалюминий с титаном. Библиогр.: 4 назв.

Анализ обобщенных результатов проведенных ранее лабораторных и промышленных исследований по применению ферроалюминия и ферросиликоалюминия как раскислителей при выплавке стали свидетельствует о явном преимуществе использования алюминийсодержащих ферросплавов в сравнении с чистым алюминием. При сопоставимых условиях использование ферроалюминия позволяет иметь более низкое содержа-

ние кислорода и более однородную макроструктуру металла, при одинаковом расходе алюминия более мелкое природное зерно, меньшее количество неметаллических включений, более высокие свойства пластичности и ударной вязкости поперек волокна.

Выявленные преимущества использования ферроалюминия в сравнении с чистым алюминием объясняются лучшим усвоением из него алюминия, что снижает удельный расход последнего примерно вдвое.

Работами кафедры электрометаллургии ГМетАУ убедительно показана эффективность производства и применения ферросиликоалюминия для раскисления кипящей и спокойной стали.

Несмотря на положительные результаты использования ферроалюминия и ферросиликоалюминия (кстати, как и ферромарганецалюминия [1]), до настоящего времени эти алюминийсодержащие ферросплавы для раскисления стали в промышленном масштабе не производятся.

В настоящей работе приведены результаты опытных плавок по получению комплексного ферросплава — ферросиликоалюминия в дуговых электропечах в условиях промышленного цеха концерна «Запорожабразив». По согласованию с потребителями этого сплава — комбинатом «Криворожсталь» и заводом «Днепроспецсталь» — разработаны ТУ 3—05—00222226—49—93 на ферросиликоалюминий четырех марок массовая доля, %:

	Al	Si	Ti	C	S	P
					не более	
ФСА10	8—11,9	7—11	3,5	4	0,06	0,1
ФСА15	12—16,9	7—10	3,5	4	0,06	0,1
ФСА20	17—21,9	6—10	3,5	4	0,06	0,1
ФСА23	22—24	5—9	3,5	4	0,06	0,1

По предложению металлургического комбината «Запорожсталь» авторами разработаны технические условия ТУ—3—05—00222226—51—93 на ферросиликоалюминий с титаном, массовая доля, %:

	Al	Si	Ti	C	S	P
					не более	
ФСА10Т	8—12	7—11	7—12	4	0,06	0,1
ФСА15Т	12—17	7—10	7—12	4	0,06	0,1
ФСА20Т	17—22	6—10	7—12	4	0,06	0,1
ФСА23Т	22—24	5—9	7—12	4	0,06	0,1

Для получения сплава использовали вторичный глиноземсодержащий материал «сростки» от производства нормального электрокорунда [2]. Этот материал представляет собой куски электрокорунда (90—92% Al_2O_3) с приварившимися большими или меньшими кусками попутного ферросплава (8—12% Si, 1,5—2,5 Ti, 2—1,5 Al, 1,5—2 C, ост. Fe). В среднем этот материал содержит по массе до 50% электрокорунда, а остальное — ферросплав указанного состава. В качестве восстановителя использовали нефтяной кокс.

Алюминий восстанавливается из глинозема углеродом по реакции

$$Al_2O_3+3C=2Al+3CO; \quad (1)$$

$$\Delta G^0_{т(1)}=1\,344\,110-581{,}204T, \text{ Дж/моль}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что температура начала восстановления Al из Al_2O_3 (при условии $\Delta G^0_{т(1)}=0$) составляет 2313 К (2040 °С).

При восстановлении Al_2O_3 углеродом в присутствии железа

$$Al_2O_3+3C+nFe=2[Al]nFe+3CO \quad (3)$$

образуется раствор системы Al—Fe, активность алюминия уменьшается и восстановление глинозема должно происходить при более низких температурах.

Константа равновесия реакции (3) имеет вид

$$K_{р(3)}=a^2_{Al}P^3_{CO}, \quad (4)$$

где a_{Al} — активность растворенного в железе алюминия;

P_{CO} — парциальное давление CO в газовой фазе.

Исходя из уравнений

$$\Delta G^0_т=\Delta H^0_{298}-T\Delta S^0_{298}; \quad (5)$$

$$\Delta G^0_т=-19{,}155T\lg K_р, \quad (6)$$

находим формулу для определения теоретической температуры начала реакции (3):

$$T_{нач(3)}=\Delta H^0_{298}/(\Delta S^0_{298}-19{,}155\cdot 3\lg P_{CO}-19{,}155\cdot 2\lg a_{Al})=\Delta H^0_{298}/(\Delta S^0_{298}-57{,}465\lg P_{CO}-38{,}31\lg a_{Al}). \quad (7)$$

При условии $P_{CO}=1$ ат (0,1 МПа) теоретическая температура начала реакции (3) определяется по формуле

$$T_{нач(3)}=\Delta H^0_{298}/(\Delta S^0_{298}-38{,}31\lg a_{Al}). \quad (8)$$

Согласно данным [1] активность алюминия в системе Fe — Al при атомной доле алюминия 0,1 (5,1% Al), 0,2 (10,8% Al), 0,3 (17,1% Al), 0,4 (24,3% Al) соответственно составляет 0,00189, 0,00428, 0,00810 и 0,01540. Подставляя в формулу (8) ΔH^0_{298} (1344110 Дж/моль) и ΔS^0_{298} (581,204 Дж/К·моль) уравнения (2) и указанные значения активностей алюминия a_{Al}, находим, что теоретическая температура начала восстановления алюминия из Al_2O_3 при выплавке ферроалюминия с содержанием 5,1, 10,8, 17,1 и 24,3% Al соответственно составляет 1961 К (1688 °С), 2000 К (1727 °С), 2032 К (1759 °С) и 2066 К (1793°С).

Поскольку процесс ведется в присутствии металлической фазы (ферросилиция), активность алюминия, восстанавливаемого из Al_2O_3, должна быть еще ниже приведенных значений. Это объясняется растворением алюминия в железокремниевом расплаве.

Следует также отметить, что содержащиеся

в электрокорунде SiO_2 и TiO_2 должны восстанавливаться углеродом. Процессы эти могут быть представлены реакциями

$$SiO_{2ж}+2C+Fe_ж=[Fe+11\%Si]+2CO; \quad (9)$$

$$\Delta G^0_{T(9)}=603\,174-365{,}29T; \quad (10)$$

$$TiO_2+2C+[Fe-Si]=[Ti]_{FeSi}+2CO. \quad (11)$$

На первом этапе освоение технологии проводили на дуговой электропечи с установленной мощностью печного трансформатора 2 МВ·А. Ванна печи футеровалась углеродистыми блоками (подина) и магнезитовым кирпичом (боковая футеровка). Первоначально ставилась задача получения опытной партии ферросиликоалюминия, изучения его химического и фазового составов, устойчивых против рассыпания в процессе охлаждения и выдержки на воздухе и во влажной атмосфере. Поэтому плавки вели периодическим процессом.

В первых плавках шихта составлялась из расчета получения в сплаве 15—18% Al. На плавку загружалось 750 кг «сростков», 290 кг попутного ферросплава и 180 кг нефтекокса. Продолжительность плавки в среднем составляла около 3 ч. По причине периодичности плавки с открытым зеркалом ванны удельный расход электроэнергии составил 9100 кВт·ч/т при среднем содержании 17,1% Al, 5,0% Ti и 4,0% Si. Ферросиликоалюминий плавки с наиболее высоким содержанием алюминия 18,7% рассыпался. Поэтому во второй группе плавки шихта составлялась из расчета содержания алюминия в сплаве ~8—14%. Как было установлено работами кафедры электрометаллургии ГМетАУ [3], высокопроцентный ферроалюминий и ферросиликоалюминий с повышенным содержанием Al рассыпаются вследствие образования в процессе кристаллизации слитка карбида алюминия Al_4C_3, неустойчивого во влажной атмосфере. Именно карбид Al_4C_3 способствует рассыпанию ферросиликомарганца с алюминием, если последнего в сплаве содержится выше 3% [4].

С целью снижения склонности ферросиликомарганца с повышенным содержанием алюминия к рассыпанию предложено структуру этих сплавов стабилизировать путем повышения концентрации в них сильных карбидообразующих элементов, и прежде всего как более доступного — титана. Последний в процессе кристаллизации взаимодействует с избыточным (активным) углеродом с образованием термодинамически прочного карбида TiC:

$$[Ti]+[C]=[TiC]; \quad (12)$$

$$\Delta G^0_T=-186\,870+13{,}24\,T \text{ Дж/моль}. \quad (13)$$

Поскольку в составе используемого нами глиноземсодержащего сырья содержится титан в оксидной фазе в виде оксидов (Ti_2O_3, TiO_2) и в ферросплаве в виде восстановленного титана (1,5—2,5%), в получаемом ферросиликоалюминии концентрация элемента — стабилизатора структуры сплава — при 10—12% Al составляла 5—7%. Поэтому слитки сплава с 10—14% Al и 5—7% Ti не рассыпаются. Исходя из этих данных, провели 12 плавок с использованием в шихте вторичного глинозем- и ферросплавсодержащего материала. Всего получено ферросиликоалюминия 8143 кг. Средняя масса выплавленного слитка составила 680 кг, среднечасовая мощность печи за контролируемый период 1130 кВт, производительность 202,7 кг/ч, удельный расход электроэнергии 5600 кВт·ч/т сплава.

Химический состав ферросиликоалюминия, выплавленного в промышленной электропечи мощностью 2 МВ·А, приведен ниже:

Номер плавки	Al	Si	Ti	C	P	S	Fe
5	9,7	9,5	3,5	2,6	0,060	0,011	72,7
6	10,5	9,1	5,3	3,6	0,052	0,011	70,4
7	7,8	9,4	3,8	3,5	0,053	0,010	74,4
8	7,4	9,2	3,8	3,7	0,052	0,010	75,5
9	7,5	9,7	4,4	4,2	0,057	0,011	74,9
10	7,8	9,2	3,7	3,7	0,058	0,011	74,9
11	6,5	9,6	3,3	3,5	0,057	0,010	76,3
12	8,4	9,1	3,6	3,6	0,05	0,012	74,5
13	9,2	9,6	3,8	3,3	0,052	0,010	74,1
14	12,5	9,5	4,1	3,4	0,053	0,011	69,5
15	14,2	9,1	4,2	3,4	0,053	0,010	68,1
16	14,1	9,6	7,4	3,4	0,052	0,010	62,5

Партия выплавленного ферросиликоалюминия после дробления до крупности менее 50 мм и усреднения имела следующий химический состав, %: Al 9,8, Si 9,4, Ti 4,3, C 3,5, S 0,011, P 0,055. В настоящее время этот сплав поставлен комбинату «Криворожсталь» для промышленных испытаний.

В связи с наличием в концерне «Запорожабразив» свободных электропечных мощностей имеется возможность по согласованию с потребителями ежегодно производить несколько тысяч тонн ферросиликоалюминия по приведенным выше техническим условиям.

Библиографический список

[1] *Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И.* Теория и технология производства ферросплавов.— М.: Металлургия, 1988.— 784 с.

[2] *Порада А. Н., Гасик М. И.* Электротермия неорганических материалов.— М.: Металлургия, 1990.— 232 с.

[3] *Гасик М. И., Емлин Б. И., Климкович Н. С., Хитрик С. И.* Электроплавка алюмосиликатов.— М.: Металлургия, 1971.— 304 с.

[4] *Гасик М. И.* Марганец.— М.: Металлургия, 1992.— 704 с.

© А. Н. Порада, О. Л. Кисельгоф, М. И. Гасик, В. К. Руденко, В. С. Петрунов, 1994 г.

А. Н. Порада, О. Л. Кисельгоф, А. А. Бигеев
Концерн «Запорожабразив»

М. И. Гасик, В. К. Руденко
Металлургическая академия Украины

Г. П. Сокульский
УкрНИИабразивов и шлифования

Электротермическая технология производства карбида кремния

Обобщены результаты промышленной технологии производства карбида кремния (SiC) в самоходных электропечах сопротивления с учетом результатов проведенных исследований по совершенствованию конструкции электропечей, оптимизации состава шихты, электрического режима процесса. Ил. 4. Библиогр.: 3 назв.

электротермия, карбид кремния — абразивные материалы, вещества промежуточных реакций

Искусственный карбид кремния* (называемый еще карборундом) получают в электрических печах сопротивления. Он имеет многофункциональное назначение [1]: как сверхтвердый материал является одним из основных абразивных материалов, производство которого составляет 60—70% от общего их выпуска (нормального, белого, легированного электрокорунда, черного и зеленого карбида кремния, карбида бора и др.), используется как компонент шихты для изготовления некоторых видов огнеупоров и футеровочных масс для металлургических агрегатов; как комплексный раскислитель ряда групп марок стали, для легирования чугунов кремнием; как износостойкий материал для футеровки гидроциклонов в горно-обогатительной промышленности; как основной компонент при производстве силитовых нагревателей и др.

Запорожский абразивный комбинат (ЗАК) концерна «Запорожабразив» производит ряд разновидностей карбида кремния: абразивный (черный, зеленый), электротехнический и металлургический, эти виды карбида кремния различаются качеством (главным образом по содержанию SiC и примесей) и использованием некоторых компонентов шихты при их производстве.

Химический состав карбида кремния различного функционального назначения и различной зернистости регламентируется нормативными документами Украины. Шлифовальные материалы (порошки) карбида кремния поставляются по техническим условиям ТУ 3—05 Украины 00222226—36—92, а микропорошки по ТУ 3.02—00222226—59—94 (срок ввода 01.02.95 г.). Содержание ингредиентов, определяющих качество порошков карбида кремния различных марок, находится в следующих пределах.

Марка карбида кремния:	Зернистость	SiC, % не менее	Fe, % не более	$C_{своб}$, % не более
64С	63 . . . 16	99	0,1	0,3
63С	63 . . . 16	98	0,2	0,4
54С	160 . . . 80	98	0,3	0,3
53С	160 . . . 80	97	0,4	0,4

* Природный минерал α-SiC называется муассанитом. Муассанит — редкий минерал, обнаружен в россыпях Приазовья (Украина), в магматических породах Иркутской области, лунном грунте.

Ниже приведены пределы изменения химического состава карбида кремния различного назначения по данным многолетней практики Запорожского абразивного комбината:

	SiC	$C_{своб}$	$Si+SiO_2$	Fe_2O_3	Al_2O_3
Карбид кремния:					
абразивный черный	98,0—99,0	0,1—0,3	0,2—2,0	0,1 —0,3	0,1 —0,2
абразивный зеленый	98,0—99,5	0,1—0,3	0,2—1,2	0,05—0,2	0,01—0,08
электротехнический	98,0—99,0	0,1—0,3	0,1—2,0	0,10—0,3	0,2 —0,3
металлургический	80—94	1,5—2	3—4	1,0	не оговаривается

Получение всех видов карбида кремния основано на восстановлении кварцевого песка углеродом нефтяного кокса. Процесс в общем виде может быть описан балансовой реакцией

$$SiO_{2тв}+3C_{тв}=SiC_{тв}+2CO_{газ};$$
$$\Delta G^0_т=555615-322{,}11\ T,\ Дж/моль.$$

Теоретическая температура начала реакции (т. е. температура, при которой $\Delta G^\circ_т=0$ при $P_{CO}=101$ кПа) равна 1725 К.

Карбид кремния существует только в твердом виде, не плавится, а при достижении высокой пороговой температуры диссоциирует по реакции

$$SiC_{тв}\rightleftarrows Si_{пар}+C_{тв};$$
$$\Delta G^\circ_т=100\,600-34{,}9\ T,\ Дж/моль.$$

Температура разложения SiC по этой реакции (т. е. $\Delta G^\circ_т=0$) равна 2880 К.

Химизм процесса получения карбида кремния весьма сложен и протекает с образованием ряда промежуточных соединений кремния, главным среди которых является газообразный оксид кремния $SiO_{газ}$. Последний взаимодействует с углеродом нефтяного кокса, образуя $SiC_{тв}$. Главным «генератором» образования $SiO_{газ}$ в промышленных печах является реакция

$$SiO_{2тв}+C_{тв}=SiO_{газ}+CO_{газ};$$
$$\lg K_1=\lg P_{SiO}/P_{CO}=33445/T+17{,}9.$$

Оксид кремния $SiO_{газ}$ может образовываться в отдельных зонах печи и по реакциям

$$2SiO_{2тв}+SiC_{тв}=3SiO_{газ}+CO_{газ},$$
$$SiO_{2тв}+Si_{пар}=SiO_{газ}+CO_{газ}.$$

Газовая фаза в зонах образования SiC состоит в основном из двух компонентов — $CO_{газ}$ и $SiO_{газ}$. Причем соотношение этих компонентов, т. е. отношение парциальных давлений $P_{SiO_{газ}}:P_{CO_{газ}}$ зависит от температуры.

Как следует из представленных на рис. 1 данных, область существования SiC в тройной системе Si—O—C оконтурена пограничными линиями, характеризующими равновесие ряда реакций, полный анализ которых выходит за рамки настоящей статьи. Отметим только, что линии характеризуют равновесие (сосуществование) следующих фаз: *1* — SiO_2 и C; *2* — SiO_2 и SiC; *3* — SiC и C; *4* — SiO_2 и Si; *5* — SiC—Si; *6* — C и Si. Таким образом, область существования

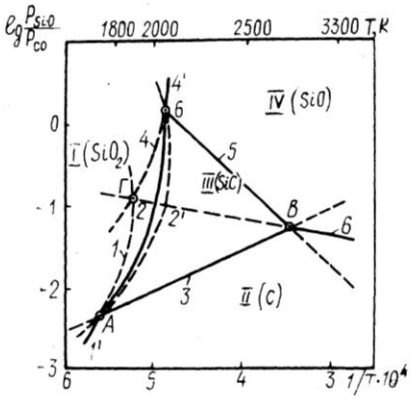


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая термодинамические условия образования SiC

$SiC_{тв}$ (область III) в первом приближении имеет вид треугольника. Повышение температуры от 1800 К и выше сужает эту область, и при температуре 2880 К $SiC_{тв}$ разлагается на кремний (пар) и углерод (графит). Следует особо отметить, что для получения $SiC_{тв}$ обязательным условием является наличие в газовой фазе $SiO_{газ}$ и $CO_{газ}$. При температуре ~2000 К $\lg(P_{SiO_{газ}}/P_{CO_{газ}}) \approx 0$. Следовательно, парциальное давление $P_{SiO_{газ}} \approx 50$ и $P_{CO_{газ}} \approx 50$ кПа.

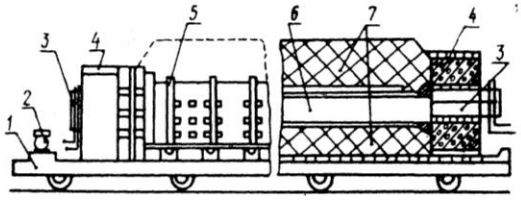


Рис. 2. Самоходная электропечь сопротивления для получения карбида кремния:
1 — тележка; *2* — электропривод; *3* — электроконтактные узлы, токопроводящие угольные электроды; *4* — торцовые стенки из огнеупорного кирпича; *5* — стойки кремния боковых щитов; *6* — рабочее электросопротивление (керн) из насыпного графинированного материала; *7* — шихта (кварцевый песок+нефтяной кокс)

Гранулометрическая структура шихтовой загрузки должна, с одной стороны, практически полностью исключить потери $SiO_{газ}$ в окружающую атмосферу, а с другой — быть достаточно газопроницаемой для выхода $CO_{газ}$, который догорает в верхнем слое шихтовой загрузки.

Эта двуединая задача решается выбором рациональной конструкции электропечи сопротивления, системой расположения шихтовых комплексов, подбором гранулометрического состава кварцевого песка и нефтяного кокса, а также регулированием электрического режима процесса.

Карбид кремния можно получать в стационарных и подвижных (самоходных) электропечах сопротивления. На ЗАКе карбид кремния производят в самоходных электропечах (рис. 2). Электропечь представляет собой четырехсекционную платформу с двумя торцовыми стенками с вмонтированными в них четырьмя углеродистыми блоками (сечением 400×400 мм каждый и длиной 1500 мм) для подвода электрической мощности. Основные размеры загруженного объема печи, м: длина 14,3, расстояние от пода печи до керна 1,05, толщина слоя шихты под керном 1,0, толщина слоя шихты по бокам 0,9, сечение керна 0,8×0,6.

Подина печи выполнена в виде гамака. Рабочим сопротивлением печи является керн, представляющий собой слой насыпного углеродистого материала. Керн имеет электрические контакты с четырьмя торцовыми углеродистыми блоками сечением 400×400 — токоподводами.

Электропечь питается от однофазного трансформатора (типа ЭОЦН 8200/10). Напряжение трансформатора установленной мощностью 4000 кВА подается в короткую сеть, которая состоит из шинного пакета с подсоединенными к нему медными гибкими кабелями. Напряжение с высокой стороны трансформатора составляет 10,5—11кВ, а с низкой — 406—206 В. Печь загружают шихтой* в количестве 57 замешек (колош).

Состав одной замешки:	Масса, кг	% по массе
возвратная шихта	550	48,88
кварцевый песок	310	27,56
нефтекокс	245	21,78
лузга (подсолнечная)	20	1,78
Итого	1125	100%

Последовательность операций при загрузке печи шихтой следующая: сначала загружается шихта на шамотную футеровку тележки до уровня углеродистых токоведущих блоков и выстилается слой песка; затем внутрь съемных металлических обечаек, лежащих на слое песка, укладывается керн; после засыпки материала керна пространство между обечайкой и боковыми щитами печи засыпается шихтой, а обечайки вынимаются.

Сверху на материал керна загружается слой песка, мелкокристаллическая часть — аморф и оставшаяся реакционная шихта. Количество песка, укладываемого под керн и на него, одинаково и составляет по 500—600 кг. Аморф укладывается только при производстве абразивного и электротехнического карбида кремния в количестве 0,25—0,35 т на каждый метр длины керна (на расстоянии 1,2 м от торцов печи). В начальный период работы печи ток проходит по керну, а затем (по мере развития процесса) и по окружающей его части превращенной шихты. Вокруг керна образуется овалообразный слой целевого продукта, называемый карбидом кремния, толщиной 200—350 мм (график набора и съема электрической мощности представлен на рис. 3), а за ним слой частично прореагировавшей шихты. В промежутке между керном и слоем карбида кремния возникает слой графита — продукта разложения SiC под воздействием высокой температуры первоначально образовавшегося карбида кремния.

За слоем карбида кремния располагается слой аморфа, сростков, силоксикона и возвратной шихты, в которых на-

* При получении зеленого карбида кремния в шихту добавляют NaCl (поваренную соль) с целью снижения влияния вредных примесей на его качество.

капливаются примеси песка и нефтекокса (рис. 4). Химический состав попутных продуктов производства карбида кремния, %, приведен ниже:

	SiC	$C_{своб}$	$Si+SiO_2$	Fe_2O_3	Al_2O_3
Аморф	79,25	11,04	5,29	1,10	1,40
Сростки	79,44	5,46	4,13	0,85	7,15
Силоксикон	18,15	27,88	51,47	0,55	1,15
Старый керн	15—40	55—60	0,1—0,2	2,0—0,4	0,5—0,7
Возвратная шихта	14,81	28,67	56,84	0,37	0,92

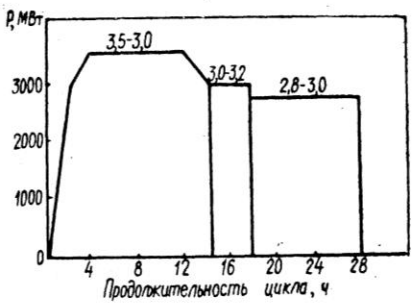


Рис. 3. Диаграмма мощности электрической печи сопротивления для получения карбида кремния

На качество абразивного и электротехнического карбида кремния отрицательно влияют примеси в шихте, в первую очередь Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO [1,2]. Поэтому к сырью для производства карбида кремния предъявляются требования высокой чистоты. В частности, песок должен содержать не менее 99,5% SiO_2, не более 0,15% Fe_2O_3 и 0,35% ($Al_2O_3+CaO+MgO$). Основной задачей подготовки кварцевого песка к производству является отмывка примесей гидрооксидов железа, кальцита ($CaCO_3$) с примесью магнезита ($MgCO_3$), а также отсев мелких фракций.

Для обеспечения соответствующей газопроницаемости шихты крупность частиц кварцевого песка должна быть 0,5—2,0 мм. При малой крупности песка снижается газопроницаемость шихты и в ходе процесса возникает «факеление» печи (выброс паров монооксида кремния и реакционных газов), вызывающее увеличение тепловых потерь, запыленность атмосферы и снижение выхода готового продукта. Подходящий гранулометрический состав имеют пески Гусаровского месторождения (Ростовская область): фракция +800, 630, 500, 400, 315 и —315 мкм, массовая доля фракции 3,18, 16,82, 30,73, 31,55, 5,25 и 8,34% соответственно.

Кварцевые пески украинских месторождений (Глуховецкое Киевской, Новоселовское Харьковской, Вольногорское Днепропетровской области и др.) мелкодисперсные или загрязнены соединениями железа, кальция, магния, титана и алюминия (в сумме более 0,8% мас.), и поэтому применение их для получения высококачественного карбида кремния без специальной обработки неэффективно.

Применяемый нефтяной кокс, как и кварцевые пески, должен иметь возможно меньшее количество примесей. Наиболее полно требованиям производства карбида кремния удовлетворяет нефтяной кокс марки КНКЭ (по ГОСТ 22898—78), в котором количество примеси должно быть не более: золы 0,3, серы 1,0, летучих веществ 6,5, влаги 3,0%. Нефтяной кокс этой марки должен соответствовать требованиям и по химическому составу золы ($Fe_2O_3 \leqslant 6{,}2\%$, $SiO_2 \leqslant 45{,}5\%$, $Al_2O_3 \leqslant 19{,}9\%$). Перед использованием в шихте нефтекокс необходимо предварительно просушить, затем последовательно раздробить и рассеять до крупности, не превышающей 3 мм, при этом фракции — 1 мм должно содержаться не менее 74%.

Керн как рабочее электросопротивление печи (оптимальным является 0,1—0,4 Ом) составляется из следующих компонентов: прографитированного кернового материала от

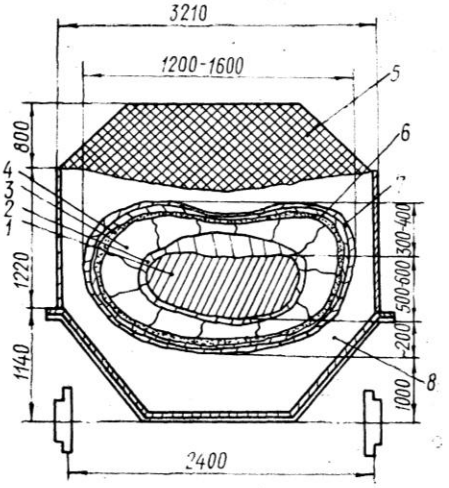


Рис. 4. Поперечное сечение самоходной электропечи для производства карбида кремния (после окончания процесса):
1 — керн; *2* — слой графита; *3* — слой карбида кремния; *4* — слой аморфа; *5* — габариты исходной шихты до начала процесса; *6* — слой сростков; *7* — слой силоксикона; *8* — слой возвратной шихты

предыдущего процесса с примесями карбида кремния и др. (см. выше) в количестве 60% от общей массы и нового кернового материала (из нефтяного кокса) — 40%. Для полного использования сырьевых ресурсов в шихту вводят возвратную шихту и аморф от предыдущих плавок.

Подготовка аморфа заключается в последовательном дроблении и грохочении его до фракции — 25 мм. При получении карбида кремния металлургического качества аморф от блока карбида кремния не отсортировывается.

Возвратная шихта состоит из тех же компонентов, что и первичная, но в несколько изменившихся соотношениях в результате удаления летучих и выгорания углерода в верхних слоях загрузки. По мере накопления в возвратной шихте примесей (Fe_2O_3, Al_2O_3 и др.) она выводится из процесса получения черного карбида кремния и используется для образования карбида кремния металлургических марок.

Основной задачей подготовки возвратной шихты является ее измельчение с удалением фракции +25 мм, которая является отходом производства (5—8% мас. от количества возвратной шихты) и складируется в отвал для последующей переработки, так как на 30—50% состоит из карбида кремния, боя огнеупорного кирпича и др. примесей.

Процесс получения карбида кремния в печи сопротивления протекает в три этапа: сушка и нагрев кернового материала (до 5—6 ч плавки), прогревание шихты (5—

11 ч) и собственно процесс карбидообразования и перекристаллизации SiC (с 10 ч и до конца плавки). Весь период нахождения печи под током составляет 27—28 ч.

Электрический режим печи регулируется сообразно протекающим в шихте процессам. Набор электрической мощности печи до максимальной 3600 кВт происходит в течение первых 3 ч (эта же мощность сохраняется до 12 ч) (см. рис. 3). Затем мощность понижается в соответствии с представленным на рис. 3 графиком. Разработанный график мощности печи регулирует скорость карбидообразования и исключает «факеление», сопровождающееся выбросом реакционных газов в атмосферу.

При выборе 80—85 тыс. кВт·ч электропечь отключают. С целью экономии электроэнергии на ЗАКе ведутся поисковые работы по снижению тепловых потерь.

Предварительными опытами установлено, что укрытие верха шихты огнеупорным покрытием позволяет экономить 10—15% электроэнергии и замедлять процесс остывания горячей печи после ее отключения на 10—15 ч. Поскольку процессы карбидообразования и перекристаллизации протекают в печи в течение этого времени, теплоизоляция позволяет улучшить качество карбида кремния.

Давление реакционных газов при окончании процесса в зоне карбидообразования печи составляет 1,0—1,2 кПа. Количество реакционных газов в данный период не превышает 2—3 тыс. м^3/ч. В состав отходящих газов входят пары воды, смолистые вещества, оксид углерода, сернистые соединения, водород, метан, которые догорают в верхних слоях шихты.

Концентрации компонентов в выбросном газе и их температура невелики, так как в шихте плавильной ячейки они разбавляются атмосферным воздухом в 80—100 раз [3].

Давление реакционных газов в печи после отключения от электрической нагрузки, даже без термоизоляции поверхности, наблюдается еще в течение 5—6 ч, и поэтому печь выдерживают в плавильной ячейке (под вытяжкой) не менее 24 ч. Практически печь в ячейке отстаивается в течение 48 ч, а затем охлаждается на воздухе в течение 72 ч и поступает на участок разборки.

Целью этой операции является очистка блока карбида кремния от непрореагировавших материалов — возвратной шихты и силоксикона.

После окончания разборки печи (2 ч) блок карбида кремния на тележке печи охлаждается на воздухе 24 ч и поступает на участок водного охлаждения, где его поливают водой температурой 18—20 °С в объеме 5—6 м^3 на печь. После поливки печь выдерживается 20—22 ч и блок карбида кремния поступает на ручную сортировку на стационарных столах. В процессе сортировки блок карбида кремния очищается от аморфа, сростков, силоксикона, кернового материала и графита.

Отсортированный карбид кремния должен соответствовать по внешнему виду образцам витрины, а по химическому составу — требованиям приведенных выше технических условий Украины. Удельный расход нефтекокса, кварцевого песка, лузги, воды и электроэнергии на получение 1 т карбида кремния абразивного качества составляет соответственно 1,26, 1,95, 0,01, 1,0 т и 7,3 МВт·ч.

За один технологический цикл из самоходной печи сопротивления конструкции ЗАК с загрузкой 75 т шихты и потреблением 85 МВт·ч электроэнергии через 180 ч получают 11,5 т куска карбида кремния, который по своим свойствам удовлетворяет требованиям внутреннего и внешнего рынка.

Библиографический список

[1] *Порада А. Н., Гасик М. И.* Электротермия неорганических материалов. М.: Металлургия, 1980. 232 с.
[2] *Полубелова Л. И., Крылов В. Н., Карлин В. В.* и др. Производство абразивных материалов. Л.: Машиностроение, 1968. 179 с.
[3] *Лелюк В. П., Сокульский Г. П.*// Абразивы. 1973. № 9.

© **А. Н. Порада, О. Л. Кисельгоф, А. А. Бичеев, М. И. Гасик, В. К. Рудонко, Г. П. Сокульский, 1995.**

УДК 669.168

Выплавка силикомарганца в промышленной печи РКЗ-16,5 с применением пегматита

М. И. Гасик, Г. Д. Ткач и А. Г. Кучер

Днепропетровский металлургический институт

Силикомарганец в электропечах типа РКЗ-16,5 и РПЗ-48 (63) в настоящее время выплавляют флюсовым способом при введении в состав шихты кварцита и доломита (известняка). Такой способ характеризуется ограниченной восстановимостью шихты вследствие термодинамических и кинетических особенностей совместного восстановления марганца и кремния углеродом из сложного оксидного расплава (шлака силикомарганца), насыщенного кремнеземом.

Одним из путей интенсификации процесса получения силикомарганца является замена в составе шихты окислов щелочноземельных металлов окислами щелочных металлов, которые ускоряют восстановительные процессы, способствуют снижению вязкости кислых шлаков и стабилизируют электрический режим. Установлено, что эти окислы необходимо присаживать в расплав в виде соединений, в частности в виде наиболее широко распространенных алюмосиликатов при отношении $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ не более 1,0, что исключает заметный их улет.

В предлагаемой статье приведены сравнительные результаты плавок силикомарганца в промышленной печи РКЗ-16,5 по обычной технологии и с применением пегматита. Кроме того, рассмотрены условия формирования металлической фазы силикомарганца в электропечи и разделения металла и шлака в процессе одновременного их выпуска.

При проведении плавок использовали никопольский марганцевый концентрат I сорта (МК-I), агломерат АМНП в соотношении 56 : 44, кварцит фракции 40—20 мм, коксик 15—5 мм и пегматит крупностью 80—0 мм. Химический состав шихтовых материалов был следующим, %:

	Mn	SiO_2	P	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O+K_2O	П. п. п.
АМНП	43,45	22,4	0,227	4,1	1,7	2,7	2,0	0,55
МК-I	44,35	14,8	0,198	3,9	1,3	1,8	1,8	10,0
Зола коксика	3,5	39,8	—	3,43	0,74	24,05	2,8	—
Кварцит	—	97,6	—	0,3	0,2	0,9	—	—
Известняк	—	—	—	56	—	—	—	44
Пегматит	—	75,0	—	0,8	0,2	14,0	10,0	—

Содержание твердого углерода в коксе по техническому анализу составляло 89,3%.

Колоша обычной шихты (А) и шихты с пегматитом (Б), из которой был исключен известняк, имела следующий состав, кг:

	АМНП	МК-I	Кокс	Кварцит	Пегматит	Известняк
А	650	840	350	330	—	40
Б	650	840	320	160	140	—

Сплав выплавляли на 5—7-й ступенях напряжения печного трансформатора, что соответствует номинальному току на электродах 53284—56571 А и напряжению 168—178,5 В. Печь на шихте с пегматитом работала с глубокой и устойчивой посадкой электродов, ровной токовой нагрузкой и равномерным сходом шихты у электродов, чего не наблюдалось на обычной шихте. Основные показатели плавок силикомарганца на обычной и опытной шихте были следующими:

	А	Б
Фактическая мощность печи, МВт	16,30	16,30
Производительность печи, т (базовых) в сутки	96,0	102,3
Удельный расход материалов, кг/т (базовых):		
марганцевое сырье	1885	1730
кварцит	382	257
кокс	454	420
известняк	43	—
пегматит	—	161
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	4060	3820
Извлечение в сплав, %:		
марганца	73,1	79,3
кремния	43,8	48,4
фосфора	80,8	88,1
Содержание в металле, %:		
Mn	73,0	73,3
Si	17,6	17,8
P	0,39	0,38