

Vpliv nekaterih dodatkov na električno prevodnost žlindre, ki nastaja pri proizvodnji FeCr carbure

UDK: 669.263.1

ASM/SLA: Cr b

Bogomir Dobovišek

Pregled poskusov merjenja električnega upora staljene žlindre, ki nastaja pri proizvodnji FeCr carburé. Žlindri smo dodali kremen, glinico, apno in jedavec, tako da se je spremenila vsebnost SiO₂ med 32,10 in 39,90 %, Al₂O₃ med 19,90 in 26,85 %, CaO med 8,60 in 19,15 % ter CaF₂ med 0 in 12,47 %. Medtem ko dodatek Al₂O₃ v navedenem območju ni bistveno vplival na električni upor žlindre, sta ga CaO (do 14,00 %) in posebno CaF₂ močno zmanjšala.

UVOD

Električna prevodnost žlinder zanima metalurške predvsem iz praktičnih razlogov. Pri proizvodnji kovin v električnih pečeh, posebno pa pri tako imenovanih uporovnih, oziroma uporovno-obločnih pečeh, je zelo pomembna električna prevodnost žlinder, ki pokrivajo kovinsko talino. Te naj bi imele dovolj velik električni upor, obenem pa naj bi dobro tekle. Ti dve lastnosti žlinder pa sta si v nasprotju. Žlindre, ki dobro tečejo, običajno tudi dobro prevajajo električni tok. Primerjava aktivacijskih energij za električno prevodnost in za viskoznost kaže, da je aktivacijska energija, potrebna za viskozni tok višja kot energija, potrebna za gibanje ionov v staljeni žlindri. Iz tega lahko sklepamo, da sta električna prevodnost in viskoznost odvisni od dveh različnih procesov. Električno prevajajo manjši kationi, viskoznost pa kontrolirajo veliki, često polimerizirani ioni. Če je žlindra

sestavljena iz enostavnih ionov, teče dobro. Kadar pa so v njej veliki kompleksni ioni, teče slabo — se »vleče«.

Pri ugotavljanju električne prevodnosti se nanašamo na ionsko teorijo žlinder^{1,2,3}. CaO, MgO, FeO in CaF₂ so skoraj povsem ionizirani in zato staljeni dobro prevajajo električni tok. Oksidi, kot Al₂O₃, P₂O₅ in SiO₂, pa zaradi prevladujoče kovalentne vezi slabo disociirajo, tvorijo kompleksne anione, katerih prisotnost niža električno prevodnost.

Žlindra, ki smo jo preiskovali, je vsebovala predvsem sestavine: SiO₂, Al₂O₃, MgO in CaO ter spada po osnovnih sestavinah v sistem, ki dobro teče le pri relativno visokih temperaturah. Naša naloga je bila, da ugotovimo, kako vplivajo na električno prevodnost te osnovne žlindre dodatki, kot apno, kremen in jedavec. Rezultati naj bi pokazali, kako se spremeni električni upor v električnih obločno-uporovnih pečeh, če se spremeni sestava vsipka. Poskuse smo izvedli v aparaturi za merjenje električnih prevodnosti staljenih soli, ki se razlikujejo od običajnih izvedb s tem, da ima centralno nameščeno grafitno elektrodo v grafitnem lončku. Grafitni lonček smo izbrali zato, ker smo preiskovali tipične redukcijske žlindre in nismo ugotovili redukcije žlindrnih sestavin. Aparaturo smo umerili z vodno raztopino KCl.

VPLIV DODAJANJA SiO₂

V prvi seriji smo dodali kremenčev pesek in ga stalili v žlindri. Dobljene žlindre so imele sestavo, označeno z I in II (tabela 1).

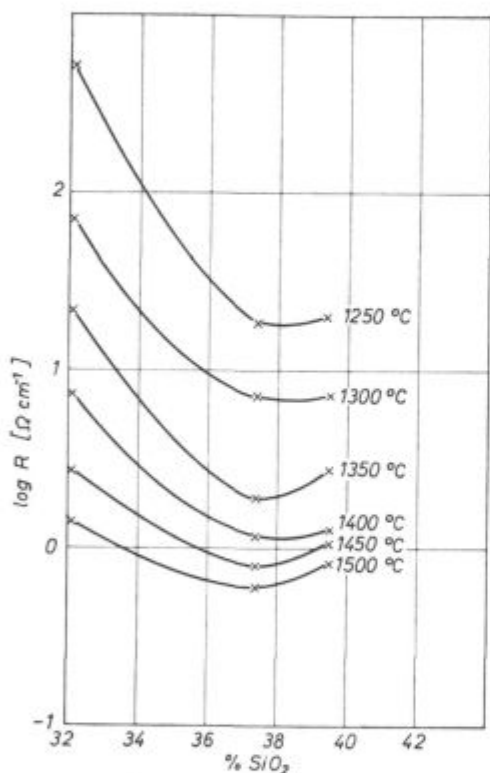
Rezultate kaže slika 1.

Prof. dr. Bogomir Dobovišek je redni profesor na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo Univerze v Ljubljani

Tabela 1:

Sestavina	Osnovna žindra %	žindra I %	žindra II %
Cr ₂ O ₃	4,00	3,60	3,45
SiO ₂	32,10	37,40	39,90
Al ₂ O ₃	19,80	18,05	17,40
FeO	0,65	0,58	0,55
CaO	8,60	7,75	7,43
MgO	36,20	32,61	31,26

Slika 1 kaže, da z dodatkom SiO₂ električni upor žlindre najprej pade, da doseže nekje med 36...38 % SiO₂ minimum, nato pa zopet naraste. Tudi temperatura močno vpliva na električno pre-



Slika 1

Vpliv dodajanja kremenja na električni upor žlindre Fe-Cr carburé.

Fig. 1

Influence of quartz addition on the electrical resistivity of Fe-Cr carbure slag

vodnost. Z znižanjem temperature, posebno pod 1500^o C se žindra hitro zgosti, električni upor žlinder pa močno naraste. Opomniti je treba, da je dodatek SiO₂ močno znižal električno upornost žlindre predvsem pri temperaturah pod 1500^o C zato, ker se je znižalo za okrog 100^o C v primerjavi z osnovno žindro tudi tališče teh žlinder.

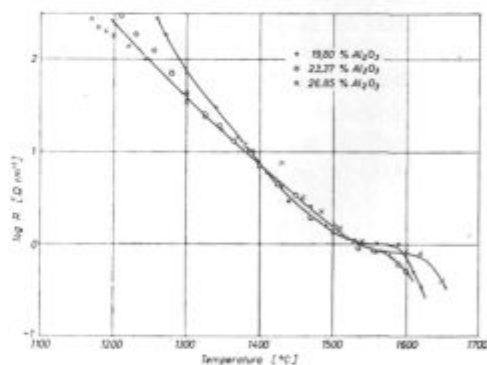
VPLIV DODATKA Al₂O₃

Žlindri smo dodali glinico, tako da je vsebnost Al₂O₃ narasla od 19,80 na 26,85 %. Sočasno je padla vsebnost SiO₂ od 32,10 na 28,80 %. Al₂O₃ in SiO₂ se lahko v alumosilikatih zamenjajeta, in sicer se zamenjata v mreži Al³⁺ ion in ion Si⁴⁺ z enakim koordinacijskim številom 4, pri čemer deluje aluminijev ion kot kislina⁴. V tem primeru lahko pričakujemo, da bo dodatek Al₂O₃ vplival na električno prevodnost podobno kot SiO₂. V tabeli 2 navajamo analizo žlinder, katerim smo merili električni upor.

Tabela 2:

Sestava*	žindra III %	žindra IV %
Cr ₂ O ₃	3,77	3,60
SiO ₂	30,57	28,80
Al ₂ O ₃	23,37	26,85
FeO	0,60	0,57
CaO	8,08	7,72
MgO	34,02	32,48

* osnovna žindra ima 19,80 % Al₂O₃



Slika 2

Vpliv dodajanja glinice na električni upor žlindre Fe-Cr carburé.

Fig. 2

Influence of alumina addition on the electrical resistivity of Fe-Cr carbure slag

Rezultate meritev kaže slika 2. Iz nje vidimo, kako se spreminja električni upor žlinder III in IV ter osnovne žlindre v odvisnosti od temperature. Meritve kažejo, da Al₂O₃ med 19,80 in 26,85 % v žindri ni bistveno vplival na električni upor žlindre.

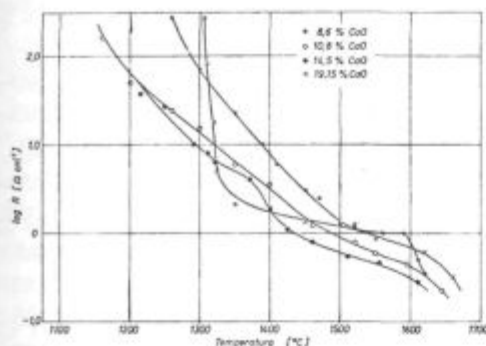
VPLIV DODAJANJA CaO

Osnovni žindri smo dodali čistega apnenca, tako da so imele žindre, ki smo jih preiskovali, take analize (tabela 3):

Tabela 3:

Sestava	žlindra V %	žlindra VI %	žlindra VII %
Cr ₂ O ₃	3,84	3,68	3,48
SiO ₂	30,85	29,57	27,64
Al ₂ O ₃	19,03	18,23	17,22
FeO	0,61	0,59	0,56
CaO	10,84	14,50	19,15
MgO	34,82	33,42	31,65

V žlindri smo povišali CaO od prvotnih 8,60 na 19,15 %. Dodatek CaO je znižal električni upor žlindre; znižalo se je tudi njeno tališče. Pri večjem dodatku CaO (žlindra VII — glej sliko 3!) pa se je pri okrog 1330° C z znižanjem temperature naglo povečal električni upor žlindre, ker se je ta pri tej temperaturi strdila. Naslednja slika 4 kaže, da spočetka dodatek CaO zmanjšuje električni upor — v tem primeru deluje CaO kot talilo — pri okrog 14 % (ob 33, 5 % MgO) CaO smo ugotovili pri vseh merjenih temperaturah nad 1450° C na krivuljah določen minimum.



Slika 3

Vpliv dodajanja apna na električni upor žlindre FeCr carburé (temperaturna odvisnost).

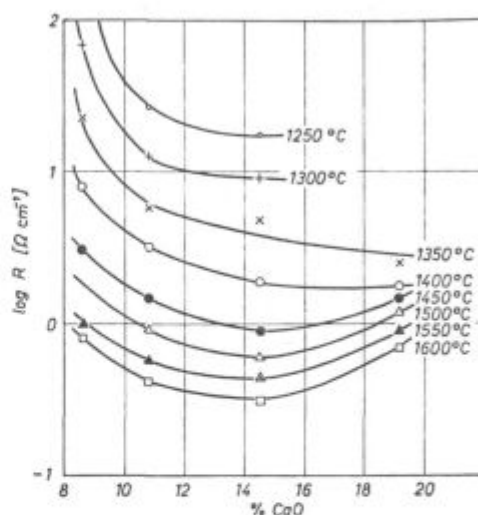
Fig. 3

Influence of lime addition on the electrical resistivity of FeCr carbure slag (temperature influence)

VPLIV DODAJANJA CaF₂

CaF₂ je talilo; zato smo pričakovali, da se bo viskoznost osnovne žlindre po dodatku močno zmanjšala, električna prevodnost pa narasla. Osnovni žlindri smo dodali jedavec, tako da so imele žlindre, katerim smo merili električni upor, analize, ki jih kaže tabela 4.

Diagrami na slikah 5 in 6 kažejo logaritem električnega upora v odvisnosti od temperature in odstotka CaF₂ v osnovni žlindri. CaF₂ močno poveča električno prevodnost žlindre. Če dodatek 2,8 % CaF₂ je toliko znižal električni upor žlindre,



Slika 4

Vpliv odstotka CaO na električni upor žlindre

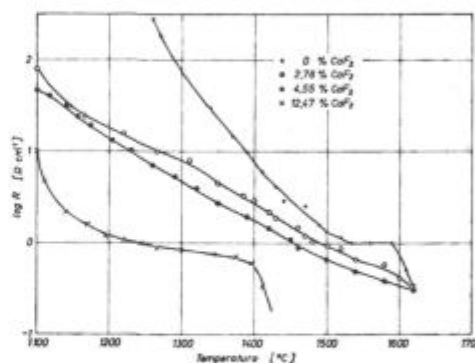
Fig. 4

Influence of CaO addition on the electrical resistivity of slag

Tabela 4:

Sestava	žlindra VIII %	žlindra IX %	žlindra X %
Cr ₂ O ₃	3,83	3,76	3,44
SiO ₂	30,78	30,20	27,64
Al ₂ O ₃	17,38	19,06	18,75
FeO	0,55	0,60	0,60
CaO	7,40	8,24	8,08
MgO	34,70	34,04	31,12
CaF ₂	2,78	4,55	12,47

da je prevajala tok vse do 1100° C. V primerjavi z vplivom CaO na električni upor žlindre CaF₂ tudi pri 12 % ne pokaže ponovnega povišanja upornosti. To kaže, da se z dodajanjem CaF₂ še

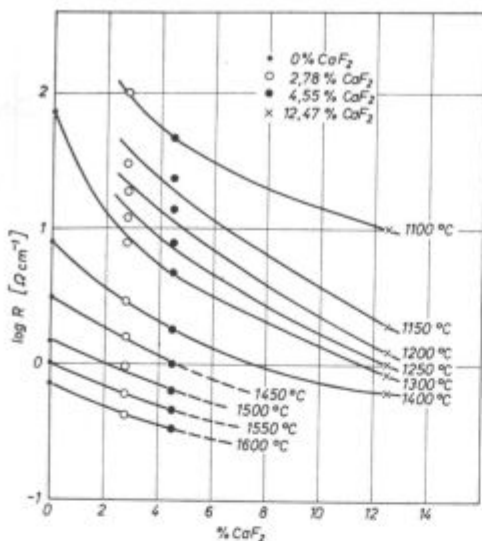


Slika 5

Vpliv dodajanja CaF₂ na električni upor žlindre FeCr carburé (vpliv temperature).

Fig. 5

Influence of CaF₂ addition on the electrical resistivity of FeCr carbure slag (temperature influence)



Slika 6

Vpliv vsebnosti CaF₂ v žlindri na njen električni upor.

Fig. 6

Influence of CaF₂ content in slag on its electrical resistivity

poveča tekočnost žlinder; z dodajanjem Ca²⁺ in F⁻ ionov povzročimo namreč nadaljnjo razgradnjo večjih silikatno-aluminatnih kompleksnih anionov ter tvorbo prostih ionov Ca²⁺ in F⁻, ki aktivno sodelujejo pri prevajanju električnega toka skozi staljeno žlindro⁵.

AKTIVACIJSKA ENERGIJA

Merjenje električnega upora žlinder smo izvajali tako, da smo žlindre počasi ohlajali in pri določenih temperaturah v posebnih grafitnih celicah merili električni upor med dvema elektrodama. Zato smo lahko za posamezne žlindre narisali temperaturno odvisnost električne prevodnosti. Iz te odvisnosti pa smo izračunali odgovarjajočo aktivacijske energije.

Aktivacijska energija gibanja ionov pri prenašanju električnega toka v staljenih žlindrah je odvisna predvsem od velikosti ionov in od njihovega električnega naboja. Čim lažje se ioni gibljejo v žlindri, tem manjša je aktivacijska energija, potrebna za prenašanje elektrenine skozi žlindro. Zato tudi žlindre, ki težko tečejo in so močno viskozne, slabo prevajajo električni tok. Poleg viskoznosti nasprotujeta gibanju ionov v žlindri še elektroforetični efekt in efekt asimetrije. Prenos elektrenine poteka v staljenih žlindrah ali samo s kationi, ali samo z anioni ali pa sodelujeta obe vrsti ionov⁶. Lahko pa v nekaterih tipih žlinder nastopa tudi mešana električna prevodnost, ionska in elektronska. Odvisnost ionske prevodnosti od temperature daje izraz:

$$\kappa = A \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right)$$

kjer je:

- κ = specifična električna prevodnost
- E_x = aktivacijska energija
- A = konstanta
- R = plinska konstanta
- T = absolutna temperatura

Iz izraza:

$$\ln \kappa = \ln A - \frac{E_x}{RT} \quad \text{in}$$

$$d \ln \kappa = -\frac{E_x}{R} \cdot d \ln \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{ali}$$

$$E_x = R \cdot \frac{d \ln \kappa}{d \left(\frac{1}{T}\right)}$$

dobimo iz naklonskega kota premic, ki kažejo odvisnost $\ln \kappa$ od $\left(\frac{1}{T}\right)$ ustrezne aktivacijske energije, ki jih navajamo v naslednji tabeli.

Tabela 5

	Aktivacijska energ. cal/mol	Temp. območje °C
žlindra II (dodatek SiO ₂)	10.800 *	1360—1600
	12.800	1200—1360
žlindra VI (dodatek CaO)	10.900 *	nad 1360
	20.600	1200—1330
žlindra VII (dodatek CaO)	6.770 *	1330—1600
	151.200	pod 1330
žlindra VIII (dodatek CaF ₂)	13.800 *	1150—1600
žlindra IX (dodatek CaF ₂)	13.200	1150—1600
žlindra X (dodatek CaF ₂)	5.570	1100—1400
osnovna žlindra	30.000	1300—1600

* Vrednosti so približne, dve vrednosti pa sta navedeni v primerih, ko se krivulje lomijo in se verjetno začne spreminjati struktura staljenih žlinder z izločanjem novih faz.

SKLEPI

Članek navaja rezultate poskusov merjenja električnega upora žlindre ferokroma z visokim ogljikom (carbure), ki smo ji dodajali kremen, glinico, apno in jedavec. Raziskave so imele namen, da primerjamo med seboj vpliv posameznih dodatkov na električno prevodnost žlindre ter s tem omogočimo ustrezne korekture vsipka v peč. Dodajanje CaO in CaF₂ poveča električno prevodnost žlindre, vendar CaO nad 1450° C le do okrog 15 %. Oba močno povečata tekočnost žlindre. Dodajanje Al₂O₃ bistveno ne vpliva na električno prevodnost osnovne žlindre.

Pri ugotavljanju električne prevodnosti žlinder lahko uporabimo ionsko teorijo žlinder. »Ionizirani« CaO , MgO in CaF_2 v našem primeru dobro prevajajo električni tok in so vsaj pretežno v ionski obliki. Al_2O_3 in SiO_2 v staljenih žlindrah slabo disociirata. Velik delež kovalentne vezi, ki favorizira nastajanje kompleksnih ionov, znižuje električno prevodnost. Najbolj vpliva na električno prevodnost CaF_2 . Fluorov ion razbija mrežo silikatov, oziroma aluminatov, poveča število prostih F^- ionov. Verjetno tudi nadomesti kisikove (O^{2-}) ione v kompleksnih anionih in s tem zmanjšuje sile vezanja v rešetki. Povečanje električne prevodnosti žlinder z dodajanjem CaF_2 si razlagamo z zmanjšanjem koncentracije kompleksnih ionov in obogatitvijo raztopine s prostimi ioni F^- . Al^{3+} ioni lahko zamenjajo v mreži ione Si^{4+} izomorfno. Zato ne moremo pričakovati, da bi Al_2O_3 bistveno vplival na električno prevodnost žlinder, ki smo jih obravnavali, posebno ne v količinah, ki smo jih mi dodali.

Pač pa verjetno močno vpliva na metalurško delo pri proizvodnji ferokroma, saj se ga z zvečanjem količine v vsipu lahko tudi več reducira.

Literatura:

1. Bockris J. O'M, A. K. N. Reddy: Modern Elektrochemistry 1; Plenum/Rosetta Edition, New York 1973.
2. Herasymenko P., G. E. Speight: »Ionic Theory of Slag-Metal Equilibria«, J. of the Iron and Steel Institute, vol 166, 3, 169—183.
3. Bockris J. O'M, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson: »The electrical conductivity of Silicate Melts, Systems containing Ca, Mn and Al«. Disc. of the Faraday Soc. No. 4 1948, The Physical Chemistry of Process Metallurgy — Hanzell, Watson Co. Winey LTD, str. 265—281.
4. Cibulnikov A. I., G. A. Toporiščev, C. A. Vačurgov, E. D. Mohir, V. V. Vetiševa: »Vjazkost i rafinirajuščaja sposobnost izvestkovo glinozemistih šlakov«, Izvestja visših učebnih zavedenii, Černaja Metallurgija 1971, 2, str. 5—7.
5. Eseev P. P.: »Fizičeskie svoistva promišlenih šlakov sistemii $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ «, Avtomatičeskaja svarka, 11, 1967, 42—45.

ZUSAMMENFASSUNG

Es sind die Ergebnisse der Untersuchungen des elektrischen Widerstandes der Ferrochromcarbure Schlacke angegeben, welcher Zusätze von Quarzit, Tonerde, Kalk und Flussspat zugegeben worden sind. Die Untersuchungen hatten das Ziel den Einfluss einzelner Zusätze auf die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke untereinander zu vergleichen um eine entsprechende Korrektur des Möllers zu ermöglichen. Kalk und Flussspat vergrößern die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke, darunter Kalk über 1450° nur bis zu 15%. Alle beide vergrößern die Fließbarkeit der Schlacke stark. Der Zusatz von Tonerde hat keinen wesentlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Grundschlacke.

Bei der Festlegung der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke kann die Ionentheorie der Schlacke angewendet werden. Die ionisierten CaO , MgO und CaF_2 sind in unserem Falle gute elektrische Leiter und sind vorwiegend im ionisierten Zustand. Al_2O_3 und SiO_2 dissoziieren schlechter in geschmolzenen Schlacken. Ein grosser Anteil der kova-

lenten Bindung, welcher die Entstehung der komplexen Ionen favorisiert, erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit. Den grössten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat das CaF_2 . Der Fluor Ion zerbricht das Gitter der Silikate bzw. der Aluminate und vergrößert die Zahl der freien F^- Zonen. Wahrscheinlich ersetzt es die Sauerstoffionen (O^{2-}) in komplexen Anionen und damit vermindert die Bindungskräfte im Gitter. Die Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke durch Zusätze von CaF_2 wird mit der Verminderung der Konzentration der komplexen Ionen und mit der Bereicherung der Lösung durch freie F^- Ionen erklärt. Die Al^{3+} Ionen können im Gitter die Si^{4+} Ionen isomorph ersetzen. Man kann deshalb nicht erwarten, dass Al_2O_3 wesentlich die elektrische Leitfähigkeit der behandelten Schlacken beeinflussen würde, besonders nicht in Mengen welche wir zugegeben haben. Es hat aber wahrscheinlich einen starken Einfluss auf die metallurgische Arbeit bei der Produktion von Ferrochrom, da es sich bei einer grösseren Menge im Möller auch mehr reduzieren kann.

SUMMARY

The paper presents results of measuring electrical resistivity of high carbon ferrochrome slags (carbure) to which quartz, alumina, lime, and fluor spar were added. The investigation had intention to compare the mutual influence of single additions to electrical conductivity of slag in order to enable corresponding corrections of the furnace burden. CaO and CaF_2 increase the electrical conductivity of slag. Above 1450°C CaO increases it only up to about 15%. Addition of alumina has no essential influence on the conductivity of the basic slag.

In determining the electrical conductivity of slags ionic theory of slags can be applied. »Ionized« CaO , CaF_2 , and MgO are in our case good conductors of electric current and they are predominantly in ionic form. Alumina and quartz dissociate in molten slags very little. A great portion of covalent bonding which favours formation of complex

ions reduces electrical conductivity. The highest influence on electrical conductivity has CaF_2 . Fluorine ion breaks silicate or aluminate nets, and number of free F^- ions is increased. Probably it also substitutes oxygen ions in complex anions and thus reduces the bonding forces in the lattice. The increased electrical conductivity of slag by adding CaF_2 is explained by the reduced concentration of complex ions and by enrichment of solution with free F^- ions. Al^{3+} can isomorphously substitute Si^{4+} ions in the lattice. Therefore no greater influence of alumina on electrical conductivity of slag can be expected, especially if also amount of added alumina is taken in account. But it has great influence on metallurgical processes in ferrochrome production since higher amount of alumina in burden means also higher amount of the reduced aluminium.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены результаты измерения электрического сопротивления шлака феррохрома с высоким содержанием углерода (carbide), которому прибавляли кварц, глинозем, известь и плавиковый шпат. Цель исследований была: сравнить между собой влияние отдельных упомянутых добавок на электрическую проводимость шлака и таким образом иметь возможность выполнить соответствующие корректуры засыпи в печь. Добавление CaO и CaF_2 увеличивает электропроводность шлака. При CaO , при температуре свыше 1450° это увеличение составляет всего около 15%. Эти добавочные средства существенно увеличивают текучесть шлака. Добавление Al_2O_3 не оказывает существенного влияния на электропроводность основного шлака.

При определении электропроводности шлаков можно применить ионную теорию шлаков. «Ионизированные» CaO , MgO и CaF_2 в нашем примере хорошо проводят электрический ток, в составе они главным образом в ионной форме. Al_2O_3 и SiO_2 в расплавленных шлаках диссоциируют плохо. Большая доля ковалентных

соединений, которые склонны на образование комплексных ионов уменьшает электропроводность. Самое большое влияние на электропроводность оказывает CaF_2 . Ионы фтора разбивают сеть силикатов, соотв. алюминатов, причем число свободных F^- ионов увеличивается.

Не исключается возможность, что в комплексных ионах фтор заменяет ионы кислорода (O_2^{2-}) и таким образом уменьшает силы связи в сети. Повышение электропроводности шлаков при добавке CaF_2 объясняется уменьшением концентрации комплексных ионов и обогащением раствора с свободными ионами F. Ионы Al^{3+} могут в сети заменить ионы Si^{4+} изоморфно. Поэтому нельзя ожидать, чтобы Al_2O_3 мог оказать существенное влияние на электропроводимость рассмотренных в этой работе шлаков, в особенности в упомянутых количествах. Несмотря на это возможно, что глинозем имеет всетаки большое влияние на металлургический процесс при производстве феррохрома, так как при его увеличении в запыле увеличивается редукция.