

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 4ΗΣ ΜΑΡΤΙΟΥ 1993

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΔΕΣΠΟΤΟΠΟΥΛΟΥ

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ.— Θεωρητική διερεύνηση τῆς ὀξειδωσης τῶν ἠλεκτροδίων Soderberg στὶς ἠλεκτρικὲς καμίνοὺς ἀναγωγικῆς τήξεως, ὑπὸ τοῦ ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκᾶ Μουσοῦλου καὶ Ἐμμανουὴλ Ζεργώλη*.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὸ κόστος λειτουργίας καθὼς καὶ ἡ παραγωγικότητα τῶν ἠλεκτρικῶν καμίνων ἀναγωγικῆς τήξεως ἐπηρεάζονται σημαντικὰ ἀπὸ τὴν ταχύτητα καταναλώσεως τῶν ἠλεκτροδίων των, τὰ ὁποῖα εἶναι αὐτοψηφνόμενα τύπου Soderberg. Ὑπάρχουν μάλιστα περιπτώσεις κατὰ τὶς ὁποῖες ἡ ταχύτητα καταναλώσεως εἶναι μεγαλύτερη ἀπὸ τὴν ταχύτητα ὀπτήσεως γιὰ μεγάλο χρονικὸ διάστημα ὥστε νὰ καθίσταται ἀδύνατη ἡ λειτουργία τῆς καμίνου στὴ μεγίστη ἰσχύ κατὰ τὸ διάστημα αὐτό. Ἔτσι προκαλεῖται μείωση τῆς παραγωγικότητος καὶ αὐξηση τοῦ κόστους λειτουργίας. Τέτοιες περιπτώσεις παρουσιάζονται συχνὰ κατὰ τὴν παραγωγή τῶν σιδηροκραμάτων πού εἶναι τὸ κατ' ἐξοχὴν πεδίο ἐφαρμογῆς τῶν ὑπὸ συζήτηση καμίνων [1, 2].

Εἶναι φανερό ὅτι κάθε προσπάθεια, ἡ ὁποία μπορεῖ νὰ βοηθήσει στὴ βαθύτερη κατανόηση τῆς κατανάλωσης τῶν ἠλεκτροδίων στὶς καμίνοὺς ἀναγωγικῆς τήξεως ἐνδιαφέρει τὴ μεταλλουργικὴ βιομηχανία καὶ ἰδιαίτερα τὴ μεταλλουργία τῶν σιδηροκραμάτων. Ἡ κατανάληση δὲ αὐτὴ συνδέεται μὲ τὴν ὀξειδωση τῶν ἠλεκτροδίων ἀπὸ τὴν ἐντὸς τῆς καμίνου σκωριαν, ἐντὸς τῆς ὁποίας κατὰ τὴ λειτουργία τῆς καμίνου τὰ ἄκρα τῶν ἠλεκτροδίων βυθίζονται.

Στὴν παρούσα ἐργασία καταβάλλεται προσπάθεια γιὰ μιὰ θεωρητικὴ προσέγ-

* L. MOUSSOULOS AND E. ZEVGOLIS, *Theoretical investigation of the oxidation of Soderberg electrodes in electric reduction furnaces.*

γιση τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἠλεκτροδίων Soderberg ἀπὸ τῆ σκωρία, σὲ ἠλεκτρικὲς καμίνοὺς ἀναγωγικῆς τήξεως. Μετὰ μιὰ σύντομη συζήτηση ἐπὶ τῆς εἰσερχομένης στὴν κάμινο θερμότητος, μελετᾶται ἡ θερμοδυναμικὴ τῶν ἀντιδράσεων ὀξειδώσεως, ἐξετάζεται ἡ κινητικὴ τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν καὶ ἐξάγονται διάφορα χρήσιμα συμπεράσματα.

2. ΠΑΡΟΧΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Ἡ θερμότητα Q ἡ ὁποία παρέχεται στὴν ἠλεκτρικὴ κάμινο ἀναγωγικῆς τήξεως ἀπὸ τὸ τριφασικὸ ἠλεκτρικὸ ρεῦμα δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου

$$Q = 3V_{\varphi\alpha\sigma} I_{\varepsilon\nu} \cos\varphi t \quad (1)$$

ὅπου $V_{\varphi\alpha\sigma}$ ἡ φασικὴ τάση, δηλαδὴ ἡ τάση μεταξὺ ἠλεκτροδίου καὶ σκωρίας εἰς Volts, $I_{\varepsilon\nu}$ ἡ ἐνεργὸς ἔνταση εἰς Amps, $\cos\varphi$ ὁ συντελεστὴς ἰσχύος καὶ t ὁ χρόνος παροχῆς τοῦ ρεύματος εἰς sec.

Ἄλλὰ ἔχομε

$$V_{\text{πολ}} = \sqrt{3} V_{\varphi\alpha\sigma} \quad (2)$$

ὅπου $V_{\text{πολ}}$ ἡ πολικὴ τάση, δηλαδὴ ἡ τάση μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων. Συνεπῶς ἡ ἐξίσωση (1) γράφεται:

$$Q = \sqrt{3} V_{\text{πολ}} I_{\varepsilon\nu} \cos\varphi t \quad (3)$$

ἢ ἀκόμη

$$Q = \sqrt{3} (R_{\delta\iota\epsilon\pi} + R_{\sigma\kappa}) I_{\varepsilon\nu}^2 \cos\varphi t \quad (4)$$

δεδομένου ὅτι

$$V_{\text{πολ}} = (R_{\delta\iota\epsilon\pi} + R_{\sigma\kappa}) I_{\varepsilon\nu} \quad (5)$$

ὅπου $R_{\delta\iota\epsilon\pi}$ ἡ ἀντίσταση τῆς διεπιφανείας, δηλαδὴ τῆς διπλοστοιβάδας ἠλεκτροδίου/σκωρίας καὶ $R_{\sigma\kappa}$ ἡ ἀντίσταση τῆς σκωρίας.

Αὐτὸ σημαίνει ὅτι ἡ εἰσερχομένη στὴν κάμινο θερμότητα ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῆς θερμότητος ἡ ὁποία ἀπελευθερώνεται στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας ($\sqrt{3} R_{\delta\iota\epsilon\pi} I_{\varepsilon\nu}^2 \cos\varphi t$) καὶ τῆς θερμότητος ἡ ὁποία ἀπελευθερώνεται στὴ σκωρία ($\sqrt{3} R_{\sigma\kappa} I_{\varepsilon\nu}^2 \cos\varphi t$)

Ἐξ ἄλλου, ἡ ἀντίσταση $R_{\delta i e \pi}$ τῆς διπλοστοιβάδας ἠλεκτροδίου/σκωρίας δίδεται ἀπὸ τὸν τύπο

$$R_{\delta i e \pi} = \rho_{\delta i e \pi} \frac{l_{\delta i e \pi}}{S_{\delta i e \pi}} \quad (6)$$

ὅπου $\rho_{\delta i e \pi}$ ἡ εἰδικὴ ἀντίσταση τῆς διπλοστοιβάδας ἠλεκτροδίου/σκωρίας εἰς Ohm cm, $l_{\delta i e \pi}$ τὸ πάχος τῆς διπλοστοιβάδας εἰς cm καὶ $S_{\delta i e \pi}$ ἡ ἐπιφάνεια τῆς διπλοστοιβάδας εἰς cm². Ἐπομένως ὅταν ἐλαττωῦται ἡ ἐπιφάνεια τῆς διπλοστοιβάδας ($S_{\delta i e \pi}$) αὐξάνεται ἡ ἀντίσταση αὐτῆς ($R_{\delta i e \pi}$). Αὐτὸ δὲ συμβαίνει ὅταν ἐλαττωῦται τὸ βάθος ἐμβάπτισης τοῦ ἠλεκτροδίου μέσα στὴ σκωρία.

Ὅμως ὅταν αὐξάνεται ἡ ἀντίσταση διεπιφανείας ἠλεκτροδίου/σκωρίας, μὲ ἄλλους λόγους ὅταν μειώνεται τὸ βάθος ἐμβάπτισης τοῦ ἠλεκτροδίου, αὐξάνεται ἡ θερμότητα ποῦ ἐκλύεται στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας ($Q_{\delta i e \pi}$) σύμφωνα μὲ τὸν τύπο

$$Q_{\delta i e \pi} = \sqrt{3} I_{e v}^2 R_{\delta i e \pi} \sin \varphi t \quad (7)$$

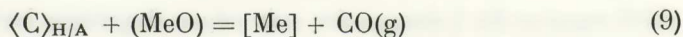
καὶ κατὰ συνέπεια καὶ ἡ πυκνότητα τῆς θερμότητας στὴ διεπιφάνεια (q), ἡ ὁποία καθορίζεται διὰ τῆς σχέσεως

$$q = \frac{Q_{\delta i e \pi}}{S_{\delta i e \pi}} \quad (8)$$

Ἄλλὰ αὐξηση τῆς πυκνότητας τῆς θερμότητας, δηλαδὴ αὐξηση τῆς παροχῆς θερμότητας ἀνὰ μονάδα ἐπιφανείας συνεπάγεται αὐξηση τῆς θερμοκρασίας τῆς ἐπιφανείας. Κατὰ συνέπεια μείωση τοῦ βάθους ἐμβάπτισης τῶν ἠλεκτροδίων μέσα στὴ σκωρία ὁδηγεῖ σὲ αὐξηση τῆς θερμοκρασίας στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας.

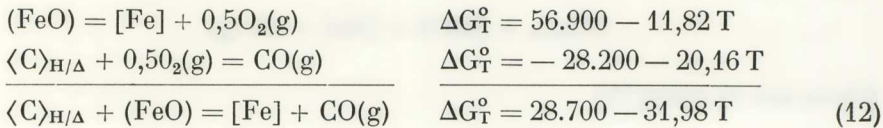
3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ

Ἡ μόνη χημικὴ ἀντίδραση, ἡ ὁποία λαμβάνει χώρα στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας καὶ προκαλεῖ τὴν ὀξειδωση τοῦ ἠλεκτροδίου, εἶναι [3] :



ὅπου $\langle C \rangle_{H/A}$ ὁ ἄνθρακας τοῦ ἠλεκτροδίου, (MeO) τὸ ὀξείδιο τοῦ μετάλλου στὴ σκωρία καὶ [Me] τὸ παραγόμενον μέταλλο.

Όπως είδαμε παραπάνω, όταν μειούται τὸ βάθος ἐμβάπτισης τοῦ ἠλεκτροδίου, αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία στὴ διεπιφάνεια καὶ ἐπομένως ἡ ἀντίδραση (9) λαμβάνει χώρα σὲ ὑψηλότερη θερμοκρασία. Αὐξήση ὅμως τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ μείωση τῆς πρότυπης ἐλεύθερης ἐνθαλπίας ΔG_T° τῆς ἀντιδράσεως ὀξειδώσεως [4] (ἀντίδραση 9). Συνεπῶς ἡ αὐξήση τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τὴν ὀξείδωση τοῦ ἀνθρακα τῶν ἠλεκτροδίων πρὸς CO. Στὴν περίπτωση π.χ. ποὺ τὸ (MeO) στὴ σκωρία εἶναι τὸ FeO ἔχομεν [5]:



Ἐξ ἄλλου ἡ διέλευση τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόδιο προκαλεῖ ἄνοδο τῆς θερμοκρασίας τῆς διεπιφάνειας λόγω τῆς ἐκλυομένης ἐκεῖ θερμότητας $Q_{\text{δισπ}}$ σύμφωνα μὲ τὸν τύπο (7). Καὶ ἡ ἄνοδος αὐτὴ προωθεῖ φυσικὰ τὴν ἀντίδραση ὀξειδώσεως τοῦ ἠλεκτροδίου (ἀντίδραση 9) πρὸς τὰ δεξιά. Σημειωτέον ὅτι ἡ ἐν λόγω ἄνοδος εἶναι σημαντικὴ, σύμφωνα δὲ μὲ τὴ βιβλιογραφία [6-10] ἡ θερμοκρασία στὴν ἄκρη τοῦ ἠλεκτροδίου ὑπερβαίνει τοὺς 2000°C.

Ἄφ' ἑτέρου, ἡ πρότυπη ἐλεύθερη ἐνθαλπία τῆς ἀντιδράσεως (9) ὀξειδώσεως τοῦ ἠλεκτροδίου δίδεται ἀπὸ τὸν τύπο

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad (13)$$

ὅπου K ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας. Καὶ ἀφοῦ $\Delta G_T^\circ < 0$ θὰ ἔχομε $-RT \ln K < 0$ ἢ $\ln K > 0$ καὶ συνεπῶς $K > 1$ ἦτοι

$$K = \frac{\alpha_{[\text{Me}]}}{\alpha_{\langle \text{C} \rangle_{\text{H}/\Delta}} \alpha_{(\text{MeO})}} P_{\text{CO}} > 1$$

ὅπου $\alpha_{[\text{Me}]}$, $\alpha_{\langle \text{C} \rangle_{\text{H}/\Delta}}$, $\alpha_{(\text{MeO})}$, οἱ ἐνεργότητες τοῦ μετάλλου, τοῦ ἀνθρακα τῶν ἠλεκτροδίων καὶ τοῦ MeO ἀντιστοίχως καὶ P_{CO} ἡ πίεση τοῦ CO. Συνεπῶς, ἡ θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία τῆς ἀντίδρασης ὀξειδώσεως εὐρίσκεται πρὸς τὰ δεξιά. Καὶ ὅσο πιὸ ἀρνητικὴ εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ ΔG_T° τόσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας (K) καὶ τόσο ἰσχυρότερη ἡ ὀξείδωση τοῦ ἠλεκτροδίου.

Ἀπὸ τὴν παραπάνω ἀνάλυση προκύπτει ὅτι ἡ ὀξείδωση τοῦ ἠλεκτροδίου εὐνοεῖται ἀπὸ τὴ μείωση τῆς διεπιφάνειας ἠλεκτροδίου/σκωρίας ἢ ὅποια προκαλεῖ τὴν ἐκεῖ αὐξήση τῆς θερμοκρασίας. Ἡ αὐξήση δὲ αὐτὴ ὀδηγεῖ σὲ αὐξήση τῆς σταθερᾶς

ισορροπίας τῆς ἀντιδράσεως ὀξειδώσεως ἐπιτείνουσα ἔτσι τὴν ὀξειδωσι. Βεβαίως τὸ θέμα θὰ πρέπει νὰ διερευνηθεῖ καὶ ἀπὸ ἀπόψεως κινητικῆς τῆς ἀντιδράσεως καὶ αὐτὸ ἐπιχειρεῖται ἀμέσως παρακάτω.

4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ

Ἡ ταχύτητα τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ἄνθρακα τῶν ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν ἀντίδραση



δίδεται ἀπὸ τὴ σχέση[11]

$$\begin{aligned} v &= \frac{d(W\alpha - W)}{dt} = - \frac{dW}{dt} = \\ &= k_1 S_{\delta i e \pi} c_{\langle C \rangle_{H/\Delta}} c_{(MeO)} - k_2 c_{[Me]} P_{CO} \end{aligned} \quad (14)$$

ὅπου $W\alpha$ τὸ ἀρχικὸ βάρους τοῦ ἠλεκτροδίου, W τὸ βάρους τοῦ ἠλεκτροδίου σὲ χρόνον t , k_1 ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητας τῆς ἀντίδρασης (9) πρὸς τὰ δεξιά, k_2 ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητας τῆς ἀντίδρασης (9) πρὸς τὰ ἀριστερά, $S_{\delta i e \pi}$ ἡ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας, $c_{\langle C \rangle_{H/\Delta}}$ ἡ συγκέντρωση τοῦ ἄνθρακα τοῦ ἠλεκτροδίου, $c_{(MeO)}$ ἡ συγκέντρωση τοῦ MeO στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας, $c_{[Me]}$ ἡ συγκέντρωση τοῦ μετάλλου Me στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας καὶ P_{CO} ἡ πίεσις τοῦ CO στὴ διεπιφάνεια ἠλεκτροδίου/σκωρίας.

Ὅμως τὸ $c_{[Me]}$ μπορεῖ νὰ θεωρηθεῖ ὅτι ἔχει πολὺ χαμηλὴ τιμὴ ἀφοῦ μόλις σχηματισθεῖ τὸ μέταλλο Me στὴ διεπιφάνεια ἀπομακρύνεται ἔνεκα τῆς μεγάλης διαφορᾶς εἰδικοῦ βάρους μετάλλου καὶ σκωρίας. Τὸ ἴδιο ἰσχύει καὶ διὰ τὸ CO , συνεπῶς καὶ ἡ τιμὴ τοῦ P_{CO} μπορεῖ νὰ θεωρηθεῖ πολὺ χαμηλὴ. Ἐπίσης ὁ ἄνθρακας τῶν ἠλεκτροδίων θεωρεῖται καθαρὸ στερεὸ καὶ ἐπομένως τὸ $c_{\langle C \rangle_{H/\Delta}}$ εἶναι ἴσο πρὸς τὴ μονάδα. Ἐτσι, ἡ ἐξίσωσις (14) μπορεῖ νὰ γραφεῖ:

$$v \sim k_1 S_{\delta i e \pi} c_{(MeO)} \quad \eta \quad (15)$$

$$v = k S_{\delta i e \pi} c_{(MeO)} \quad (16)$$

ὅπου k ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητας ὀξειδώσεως. Ἐὰν δὲ θεωρηθεῖ ὅτι ἐπικρατοῦν σταθερὲς συνθῆκες λειτουργίας στὴν κάμινο, τότε καὶ τὸ $c_{(MeO)}$ παραμένει σταθερό, ὅποτε ἡ ταχύτητα ὀξειδώσεως τοῦ ἠλεκτροδίου ἐξαρτᾶται μόνο ἀπὸ τὸ k καὶ τὸ $S_{\delta i e \pi}$.

Όμως το k αυξάνεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius[11]

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (17)$$

όπου A σταθερά, E ή ενέργεια ενεργοποίησης εις cal/mole της αντίδρασης οξειδώσεως (αντίδραση 9), R ή σταθερά των αερίων (1,986 cal/mole °K), και T ή θερμοκρασία εις °K. Συνεπώς, με τη θερμοκρασία αυξάνεται και η ταχύτητα οξειδώσεως. Σύμφωνα δε με τον τύπο (16) η ταχύτητα οξειδώσεως μειούται με τη μείωση της διεπιφάνειας $S_{\text{διεπ}}$, ή οποία μείωση όμως προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Τελικά, η συνολική μεταβολή της ταχύτητας οξειδώσεως από την αύξηση του k και τη μείωση του $S_{\text{διεπ}}$ δεν είναι εκ πρώτης όψεως εμφανής. Μπορεί όμως να υπολογισθεῖ ως ακολούθως :

Έστω ότι η θερμοκρασία αυξάνεται από T_1 σε T_2 . Το k μεταβάλλεται από $k(T_1)$ σε $k(T_2)$.

Έχουμε σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius :

$$k(T_1) = Ae^{-\frac{E}{RT_1}} \quad \text{και} \quad k(T_2) = Ae^{-\frac{E}{RT_2}}$$

από συνδυασμό των οποίων προκύπτει

$$\ln k(T_2) - \ln k(T_1) = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)}$$

$$k(T_2) = k(T_1) e^{\frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)} \quad (20)$$

που δίδει την επίδραση επί του k της αύξήσεως της θερμοκρασίας από T_1 σε T_2 .

Είς ότι τώρα αφορά την επίδραση της μειώσεως της διεπιφάνειας $S_{\text{διεπ}}$ (της οποίας η τιμή συνδέεται με τη διάμετρο του ηλεκτροδίου και το βάθος έμβαπτίσεώς του) επί της ταχύτητας οξειδώσεως, ως θεωρήσουμε ότι η διάμετρος D αυξάνεται π.χ. από $D_1 = 1,30$ m σε $D_2 = 1,40$ m και ότι το βάθος της έμβαπτίσεως h μέσα στη σκωρία παραμένει σταθερό, ίσο με 1,00 m. Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/σκωρίας

$$S_{\delta i e \pi} = \pi D h + \pi \frac{D^2}{4} \quad (21)$$

αυξάνεται από :

$$S_{\delta i e \pi} (D_1) = \pi 1,30 \cdot 1,00 + \pi \frac{(1,30)^2}{4} = 5,41 \text{ m}^2 \quad \sigma \acute{\epsilon}$$

$$S_{\delta i e \pi} (D_2) = \pi 1,40 \cdot 1,00 + \pi \frac{(1,40)^2}{4} = 5,93 \text{ m}^2$$

όποτε έχουμε :

$$\frac{S_{\delta i e \pi} (D_2)}{S_{\delta i e \pi} (D_1)} = \frac{5,93}{5,41} = 1,097$$

και

$$S_{\delta i e \pi} (D_2) = 1,097 S_{\delta i e \pi} (D_1) \quad (22)$$

Αλλά από τη σχέση μεταξύ $R_{\delta i e \pi}$, $S_{\delta i e \pi}$ και $l_{\delta i e \pi}$ (έξίσωση 6) προκύπτει ότι

$$R_{\delta i e \pi} (D_2) = \rho_{\delta i e \pi} \frac{l_{\delta i e \pi}}{1,907 S_{\delta i e \pi} (D_1)} = \frac{R_{\delta i e \pi} (D_1)}{1,097} \quad \grave{\eta}$$

$$R_{\delta i e \pi} (D_2) = \frac{R_{\delta i e \pi} (D_1)}{1,097} \quad (23)$$

ενώ από τη σχέση μεταξύ θερμότητας και αντίστασης της διεπιφάνειας (έξίσωση 7) προκύπτει

$$Q_{\delta i e \pi} (D_1) = \sqrt{3} I_{\epsilon \nu}^2 R_{\delta i e \pi} (D_1) \text{ συνφ } t \quad \text{και}$$

$$Q_{\delta i e \pi} (D_2) = \sqrt{3} I_{\epsilon \nu}^2 R_{\delta i e \pi} (D_2) \text{ συνφ } t \quad \grave{\eta}$$

$$Q_{\delta i e \pi} (D_2) = \sqrt{3} I_{\epsilon \nu}^2 \frac{R_{\delta i e \pi} (D_1)}{1,097} \text{ συνφ } t$$

$$Q_{\delta i e \pi} (D_2) = \frac{Q_{\delta i e \pi} (D_1)}{1,097} \quad (24)$$

Εξ άλλου έχουμε τις σχέσεις :

$$Q_{\delta i e \pi} (D_1) = S_{\delta i e \pi} (D_1) m c \Delta T(D_1) \quad (25)$$

$$Q_{\delta i e \pi} (D_2) = S_{\delta i e \pi} (D_2) m c \Delta T(D_2) \quad (26)$$

δπου m ή μάζα ανά μονάδα επιφανείας τής διπλοστοιβάδας εις gr/cm^2 και c ή ειδική θερμότητα τής διπλοστοιβάδας εις cal/gr . Έκ του συνδυασμού τών σχέσεων τούτων προκύπτει

$$\frac{Q_{\delta\text{ιε}\pi}(D_2)}{Q_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1)} = \frac{S_{\delta\text{ιε}\pi}(D_2)}{S_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1)} \frac{\Delta T(D_2)}{\Delta T(D_1)}$$

και δεδομένης τής σχέσεως μεταξύ $Q_{\delta\text{ιε}\pi}(D_2)$ και $Q_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1)$ (έξίσωση 24) λαμβάνομε

$$\frac{Q_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1)}{1,097 Q_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1)} = \frac{1,097 S_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1) \Delta T(D_2)}{S_{\delta\text{ιε}\pi}(D_1) \Delta T(D_1)} \quad \eta$$

$$\Delta T(D_2) = \frac{\Delta T(D_1)}{1,203}$$

Η τελευταία αυτή σχέση γράφεται

$$(T_2 - T_0) 1,203 = (T_1 - T_0) \quad (27)$$

$$(T_2 - 298) 1,203 = (T_1 - 298) \quad (28)$$

για $T_0 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$. Και εάν ή αρχική θερμοκρασία T_1 τής διεπιφάνειας είναι π.χ. $1700 \text{ }^\circ\text{K}$ ($1427 \text{ }^\circ\text{C}$) [12, 13] τότε με την αύξηση τής διαμέτρου του ηλεκτροδίου από $D_1 = 1,30 \text{ m}$ σε $D_2 = 1,40 \text{ m}$, και σταθερό βάθος έμβάπτισης $h = 1,00 \text{ m}$, ή τελική θερμοκρασία τής διεπιφάνειας σύμφωνα με την έξίσωση (28) θα είναι ίση προς $T_2 = 1463 \text{ }^\circ\text{K}$ ή $1190 \text{ }^\circ\text{C}$.

Τέλος, εάν ληφθεϊ ή τιμή τής ένεργείας ένεργοποιήσεως E τής αντίδρασεως όξειδώσεως του ηλεκτροδίου (έξίσωση 9) ίση προς $E = 55.500 \text{ cal/mole}$ [14] και αντικατασταθοϋν στην έξίσωση (20) τα E , T_1 , T_2 και R με τις αντίστοιχες τιμές ($T_1 = 1463 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_2 = 1790 \text{ }^\circ\text{K}$) λαμβάνομε :

$$\begin{aligned} k(1463 \text{ }^\circ\text{K}) &= k(1700 \text{ }^\circ\text{K}) e^{\frac{55500}{1,986} \left(\frac{1463 - 1700}{1700 \cdot 1463} \right)} = \\ &= 0,0697 k(1700 \text{ }^\circ\text{K}) \end{aligned} \quad (29)$$

$$k(T_2) = 0,07 k(T_1)$$

Άπο τούς παραπάνω ύπολογισμούς προκύπτει ότι ή αύξηση τής διεπιφάνειας

ήλεκτροδίου/σκωρίας κατά 9,7% που προέρχεται από την αύξηση τής διαμέτρου από 1,30 m σε 1,40 m προκαλεί μείωση τής σταθεράς k τής ταχύτητας οξειδώσεως κατά 93% σύμφωνα με την εξίσωση (29). Αντικαθιστώντας δὲ τις τιμές $S_{\delta i e \pi}(D_2)$ και $k(T_2)$ στην εξίσωση (16) προκύπτει :

$$v(D_2) = 0,07 k(T_1) 1,097 S_{\delta i e \pi}(D_1) c_{(M e O)}$$

$$v(D_2) = 0,08 v(D_1) \quad (30)$$

Έτσι, ἡ αύξηση τής διεπιφανείας ἡλεκτροδίου/σκωρίας ἀπὸ $S_{\delta i e \pi}(D_1)$ σὲ $S_{\delta i e \pi}(D_2)$ ἐλαττώνει σημαντικὰ τὴ θερμοκρασία αὐτῆς καθὼς και τὴν ταχύτητα οξειδώσεως τοῦ ἡλεκτροδίου. Συγκεκριμένα ἡ αύξηση τής διεπιφανείας κατά 9,7% (αύξηση τής διαμέτρου ἀπὸ $D = 1,30$ m σὲ $D = 1,40$ m) ἐλαττώνει τὴ θερμοκρασία τῆς ἀπὸ τοῦς 1700 °K στοῦς 1463 °K και ἐλαττώνει τὴν ταχύτητα οξειδώσεως τοῦ ἡλεκτροδίου κατά 92% σύμφωνα με τὴν εξίσωση (30).

Ἡ αύξηση τής διεπιφανείας ἡλεκτροδίου/σκωρίας μπορεῖ νὰ ἐπιτευχθεῖ και με αύξηση τοῦ βάθους ἐμβαπτίσεως h τοῦ ἡλεκτροδίου ὅπως φαίνεται στην εξίσωση (21). Τὸ βάθος δὲ ἐμβάπτισης μπορεῖ νὰ αύξηθεῖ εἴτε με μεγαλύτερη βύθιση τοῦ ἡλεκτροδίου σὲ σταθεροῦ πάχους σκωρία εἴτε με αύξηση τοῦ πάχους τής σκωρίας. Στην πρώτη περίπτωση προκαλεῖται μείωση τής ἀντιστάσεως $R_{\sigma k}$ και ἐκεῖθεν τής θερμότητας $Q_{\sigma k}$ τής σκωρίας, προκαλεῖται δηλαδή μείωση τής ἀπορροφούμενης ἀπὸ τὴν κάμινο ἐνεργείας. Στὴ δεύτερη περίπτωση, προκαλεῖται αύξηση τής ὑδροστατικῆς πίεσης τής σκωρίας με ἀποτέλεσμα τὴν αύξηση τής ταχύτητας ροῆς τῆς κατὰ τὴν ἀποσκωρίωση και τὴν ἐξ αὐτῆς δημιουργία δυσκολιῶν. Κατὰ συνέπεια, αύξηση τής διεπιφανείας ἡλεκτροδίου/σκωρίας διὰ αύξήσεως τοῦ βάθους ἐμβαπτίσεως h ἔχει ὅπωςδήποτε ἐπίπτωση στην παραγωγικότητα τής καμίνου. Ὁ μόνος πρόσφορος τρόπος αύξησης τής διεπιφανείας αὐτῆς και ἐπομένως μειώσεως τής καταναλώσεως ἡλεκτροδίων εἶναι ἡ αύξηση τής διαμέτρου αὐτῶν.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἡ ἐλάττωση τής διεπιφανείας ἡλεκτροδίου/σκωρίας στην ἡλεκτρικὴ κάμινο ἀναγωγικῆς τήξεως προκαλεῖ αύξηση τής θερμοκρασίας στὴ διεπιφάνεια αὐτῆ. Καὶ ἡ αύξηση τής θερμοκρασίας προκαλεῖ μείωση τής πρότυπης ἐλεύθερης ἐνθαλπίας ΔG_T^0 τής ἀντιδράσεως οξειδώσεως τοῦ ἡλεκτροδίου ἀπὸ τὴ σκωρία. Μειουμένης ὅμως τής ἐλεύθερης ἐνθαλπίας αὐξάνεται ἡ τιμὴ τής σταθεράς ἰσορροπίας τής ἀντί-

δρασης οξειδώσεως. Με άλλους λόγους όταν αυξάνεται η θερμοκρασία της διεπιφανείας αυξάνεται το ποσοστό οξειδώσεως του ηλεκτροδίου από τη σκωρία. Αυτό είναι τα συμπεράσματα από τη θερμοδυναμική μελέτη της αντιδράσεως οξειδώσεως. Από την κινητική δὲ μελέτη τῆς αντιδράσεως αὐτῆς ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι καὶ ἡ ταχύτητα τῆς οξειδώσεως αὐξάνεται μὲ τὴν αὐξηση τῆς θερμοκρασίας τῆς διεπιφανείας ἠλεκτροδίου/σκωρίας.

Σύμφωνα μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς θεωρητικῆς μελέτης ἡ αὐξηση τῆς διαμέτρου τῶν ἠλεκτροδίων, μὲ σταθερὸς τις ὑπόλοιπες παραμέτρους λειτουργίας τῆς καμίνου προκαλεῖ σημαντικὴ μείωση τῆς ταχύτητας οξειδώσεως τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ ὁδηγεῖ σὲ μείωση τῆς καταναλώσεως τούτου. Αὐτὸ ἰσχύει ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὸν τρόπο ρευματοδοσίας, δηλαδὴ ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὸ ἐὰν τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι τύπου Hochfassung ἢ Tieffassung[15, 16]. Τὸ ἴδιο ἰσχύει ἐπίσης ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὸν τρόπο λειτουργίας τῆς καμίνου, δηλαδὴ ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὸ ἐὰν ἡ κάμιнос λειτουργεῖ μὲ ἀνοικτὸ ἢ κλειστὸ λουτρό.

Τὰ παραπάνω συμπεράσματα ἐπιβεβαιώνονται στὴ βιομηχανικὴ πράξη καὶ ἐπιτρέπουν τὴν καλύτερη κατανόηση τῶν πρακτικῶν παρατηρήσεων κατὰ τὴ λειτουργία τῶν ἐν λόγω καμίνων.

SUMMARY

Theoretical investigation of the oxidation of Soderberg electrodes in electric reduction furnaces.

This work refers to a theoretical investigation of Soderberg electrode oxidation by the slag, in electric reduction furnaces.

According to the thermodynamic study of this oxidation, when temperature of the electrode/slag interface is increasing, the standard Gibbs free energy value of the reaction is decreasing, i.e., $\Delta G_T^\circ < 0$. Consequently the equilibrium constant of the reaction increases, and the oxidation is enhanced. Further on, the kinetic study shows that the rate of oxidation of the electrode increases when the temperature of the electrode/slag interface increases.

Also, according to this work when the electrode/slag interface increases, the temperature of this interface decreases bringing about a decrease in the rate of oxidation. Therefore, when the electrode diameter is increased the electrode consumption will be cut down. This holds irrespectively of the position of contact blocks on the electrode (i.e., whether they are above or bellow

the furnace roof) and also irrespectively of the mode of furnace operation (i.e., with an open or a closed bath). These theoretical conclusions are verified in industrial practice and they allow a better understanding of the observations during operation of the reduction furnaces.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Robiette, A. G. E., «Electric Smelting Processes». Charles Griffin and Co, 42 Drury Lane, London, WC2B 5RX, England, 1973.
2. Elyutting, V. P., Pavlov, Yu. A., Levin, B. E., and Alekseev, E. M., «Production of Ferroalloys. Electrometallurgy». 2nd Edition, Translated from Russian. Published by Israel Program for Scientific Translations, 1961.
3. Ζεργώλης, Μ. Ν., «Η Όξείδωση τῶν Ἡλεκτροδίων Soderberg στὶς Ἡλεκτρικὲς Καμίνους Ἀναγωγικῆς Τήξεως». Μεταλλεουργικὰ-Μεταλλουργικὰ Χρονικά, Νο 4, σ. 33-49, 1992.
4. Swalin, R. A., «Thermodynamics of Solids». John Wiley and Sons, 4th printing, 1967.
5. B. O. H. Steelmaking. Physical Chemistry of Steelmaking Committee, 3rd Edition. Published by AIME, p. 680, 1964.
6. Olsen, L. et al., «Temperature Distribution in Soderberg Electrodes». No 405, 7th International Congress of Electroheat, Warsaw, 1972.
7. Innvaer, R. and Olsen, L., «Temperatures in the Soderberg Electrodes in Unsteady State Conditions». Id. No 5, 8th International Congress of Electroheat, Liege, 1976.
8. Arnesen, A. G., Okstad, S., Innvaer, R. and Olsen, L., «Operation of Soderberg Electrodes». IFALA, International Congress on Ferroalloys, Acapulco, Mexico, May 1978.
9. Innvaer, R., Olsen, L. and Vatland, A., «Operational Parameters for Soderberg Electrodes, from Calculations, Measurements and Plant Experience». Elkem A/S, Postboks, 487, 4601 Kristiansand S., Norway, 1984.
10. Vatland, A. «Calculated Electrode Temperatures». Elkem A/S, R and D Center, Postboks, 487, 4601 Kristiansand S., Norway, Nov. 1980.
11. Habashi, F. «Principles of Extractive Metallurgy». General Principles, Vol. I, Gordon and Breach, Science Publishers, 2nd Printing, pp. 111-170, 1980.
12. Ζεργώλης, Μ. Ν. «Η Λειτουργία τῶν Ἡλεκτροκαμίνων Ἀναγωγικῆς Τήξεως τῶν Ἑλληνικῶν Νικελιούχων Λατεριτῶν». «Ὀρυκτὸς Πλοῦτος», Νο 38, σ. 29-40, Σεπτ. -Ὀκτ. 1985.
13. Ἀγγελόπουλος, Γ., Τζομβελέκης, Κ., Γαϊτάνος, Γ. καὶ Παπαμαντέλλος, Δ. «Προοπτικὲς Βελτίωσης τῆς Ἀπόδοσης σὲ Νικέλιο, κατὰ τὴν Ἀναγωγή Σιδηρονικελιούχων Μεταλλευμάτων». Συνέδριο γιὰ τὴν Ἀνάπτυξη, ΤΕΕ Δυτ. Ἑλλάδας, Πάτρα, 18-21 Μαΐου, 1981.

14. Fine, A. H. (Editor). «Extractive Metallurgy Laboratory Exercises». Instructor's Guide and Solution Manual, Published by The Metallurgical Society of AIME, p. 18, 1983.
15. Ζευγώλης, Μ.Ν. και Γαϊτάνος, Γ.Φ., «Συμβολή στη Μελέτη των Ήλεκτροδίων Soderberg των Ήλεκτρικών Καμίνων Άναγωγικής Τήξης». «Όρυκτός Πλοῦτος», Νο 65, σ. 183-194, 1990.
16. Κουτσομιχάλης, Α., Κρίτσαλης, Π., Ζευγώλης, Μ.Ν. και Άγατζίνη, Σ., «Η Κατανομή των Θερμοκρασιών στο Ήλεκτρόδιο Soderberg. Έφαρμογή στην Παραγωγή Σιδηρονικελίου». «Όρυκτός Πλοῦτος», Νο 75, σ. 21-28, 1991.