

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ВЫСОКОПРОЦЕНТНОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 7 IV 1947)

Механизм восстановления кремнекислоты в условиях производства высокопроцентного ферросилиция в электропечах рассматривается различными авторами весьма схематично и нередко с позиций, взаимно исключающих друг друга. Так, например, Григорович⁽¹⁾ полагает, что основным восстановителем является СО (что наталкивается на ряд противоречий); напротив, Штейнберг⁽²⁾, Микулинский⁽³⁾ и Крамаров⁽⁴⁾ считает таковым углерод. При этом Штейнберг предполагает взаимодействие между твердыми С и SiO_2 (что мало вероятно), Микулинский настаивает на большом значении жидкой SiO_2 , а Крамаров придерживается точки зрения Соколова⁽⁵⁾, развитой для процесса, протекающего в доменной печи, согласно которой особая роль отводится углероду, растворенному в железе (жидкий чугун). Во всех случаях допускается, что восстановителями служат только углеродистые материалы. Однако распространение этого взгляда на процессы производства высокопроцентного ферросилиция или других сплавов, богатых кремнием (силикохром, силикокальций и пр.), вряд ли возможно без специальных ограничений и дополнений. Здесь наряду с углеродистыми восстановителями должен существенную роль играть кремний.

Точка зрения Соколова⁽⁵⁾, наиболее справедливая, повидимому, для процесса получения низкопроцентного ферросилиция, должна быть заменена иной для сплавов, богатых кремнием. Действительно, растворимость углерода в железе, как видно из данных Григоровича⁽¹⁾, Шихтеля и Пивоварского⁽⁶⁾, а также Крамарова⁽⁴⁾, падает с ростом содержания в нем кремния. Из рис. 1 видно, что начиная с 35% Fe, Si (т. е. наиболее бедного кремнием сплава из производящихся в электропечах), металл практически не растворяет углерода. Следовательно, при производстве высокопроцентного Fe, Si железо не может служить основным каналом, через который реализуется восстановление SiO_2 углеродом. В пользу этого говорит, в частности, также и тот факт, что переход от производства 45% Fe, Si к 90—95% Fe, Si не сопровождается сильным увеличением расхода электроэнергии на тонну кремния (от 10750 до 13000 квч.). Но даже тогда, когда Si и С находятся в аналогичных условиях, т. е. либо растворены в железе,

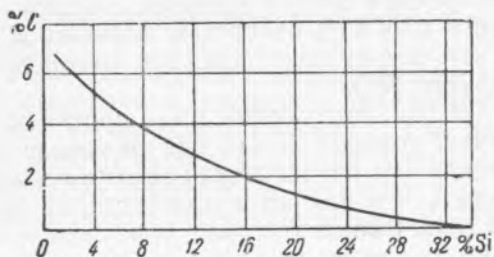
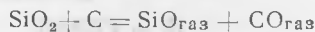


Рис. 1. Растворимость углерода в ферросилиции и силикомарганце в зависимости от концентрации кремния⁽⁴⁾

либо присутствуют как части отдельных фаз, кинетические преимущества остаются за кремнием. Так, непосредственные измерения Гельда, Манина и Микулинского, а также Цинтля (7) показали, что Si восстанавливает SiO_2 значительно быстрее, чем C. Это позволяет думать, что даже и при производстве низкопроцентного Fe, Si в доменных печах нельзя игнорировать кремния как восстановителя SiO_2 .

Восстановление SiO_2 кремнием и углеродом протекает ступенчато, через промежуточное образование монооксида кремния:

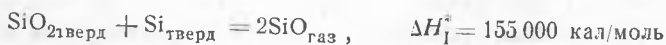


Образование SiO при нагревании смеси SiO_2 с C констатировано в ряде работ (7, 9, 10). Опытами Гельда, Манина и Микулинского установлено, что нагревание эквимолекулярной смеси кремнекислоты и кремния (чистого или в виде 75% Fe, Si) в атмосфере водорода ($P_{\text{H}_2} = 1$ атм.) или в вакууме приводит к значительному переходу шихты в газовую фазу. Так, при 1580°C этот переход составил 90% шихты (в вакууме), а при 1700°C — 23,5% (в атмосфере водорода). Даже введение в шихту одного моля CaO на один моль SiO_2 снизило улетучивание лишь до 46% (вакуум, 1580°C). Контрольные опыты над испарением SiO_2 и кремния, а также литературные данные по упругости паров (6) отвергают возможность простой сублимации реагентов и тем самым подтверждают протекание реакции образования газообразного SiO.

О том, что такого рода процессы имеют место в ферросплавных печах, говорит целый ряд производственных наблюдений. Так, Щедровицкий (11) на основании анализов шлаков при выплавке ферросилиция нашел, что при этом присутствует до 10% SiO. Он же (частное сообщение) констатировал присутствие SiO в отдельных местах колошника, сливного желоба и на слитках кремния. Далее густой дым, появляющийся над электропечью, быстро исчезает при загрузке на колошник кокса, т. е. восстановителя. Кварц и железная стружка не обладают такими свойствами, что указывает не на герметизирующее действие загрузки, а на ее восстановительную роль. Наконец, мы полагаем, что появление больших количеств (до 30% веществ, механически уносимых на колошник) богатых кремнием возгонов (так называемая летучая пыль) при производстве ферросилиция в доменных печах также обязано образованию монооксида кремния, а не простой возгонке Si или SiO_2 . Следует также отметить, что восстановление SiO_2 углеродом в отсутствие железа, приводящее в зависимости от соотношения компонентов и температурного режима к образованию Si или SiC, также протекает, по Алманду (12), Языкову (13) и Максименко (14), через промежуточное образование SiO.

Термодинамическое сравнение восстановительной способности кремния и углерода по отношению к SiO_2 в настоящее время не может быть приведено точно из-за отсутствия данных о теплоемкости и энтропии SiO. Приближенно оно может быть сделано в предположении, что при высоких температурах свойства SiO близки к таковым для его аналога CO.

Воспользовавшись средним значением теплоты диссоциации газообразного SiO на атомы, полученным Бонхоффером (9) по изучению спектра монооксида кремния, находим изменение теплосодержания для реакции между твердыми SiO_2 и Si:



Приближенная формула Нернста, если принять условные химические постоянные одинаковыми для SiO и CO, дает равновесную упругость SiO 1 мм Hg для 1425°K и 760 мм для 1830°K. Эти значения находятся в удовлетворительном согласии с наблюдениями Шнейдера и Гесса (15), а также Бильтца и Эрлиха (16), согласно которым измеримые количества SiO появляются в вакууме при 1473°K. По Гельду, Манину и Микулинскому, применившим кинетический метод, эта температура несколько ниже 1390°K.

Для жидкого и газообразного кремния тепловые эффекты составят:



Сравнивая их с изменением теплосодержания для реакции восстановления SiO₂ твердым углеродом (химический потенциал углерода, растворенного в железе, меньше или равен таковому для твердого C):



мы видим, что твердые Si и C в термодинамическом отношении практически эквивалентны (реакции I и IV), в то время как жидкий и газообразный кремний имеют большую восстановительную способность, чем твердый и растворенный углерод.

Тот интересный факт, что при восстановлении SiO₂ кремнием и углеродом всегда в качестве промежуточного продукта образуется SiO, объясняется, вероятно, тем, что в результате отнятия C или Si поверхностных атомов кислорода у SiO₂ возникают односторонне связанные с SiO₂ группы SiO. Последние термически отрываются от основной массы кремнезема, подобно процессу десорбции кетогрупп (17) в реакции Будуара.

Уральский индустриальный
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
10 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Григорович, *Электрометаллургия ферросплавов*, 1937. ² С. Штейнберг, *Ферросплавы*, 1932. ³ А. С. Микулинский, *Исследование скоростей восстановительных процессов в руднотермических печах*, Диссертация, Свердловск, УИИ, 1942. ⁴ А. Д. Крамаров, *Электрометаллургия ферросплавов*, 1936. ⁵ И. А. Соколов, *Доменный процесс*, 1938. ⁶ Г. Шенк, *Физико-химия металлургических процессов*, ч. I, 1935. ⁷ E. Zintl, *Z. anorg. allg. Chem.*, **245**, 1 (1940). ⁸ Flusin, *Ind. Chem.*, **9**, 391 (1922). ⁹ K. F. Vonhoeffler, *Z. Phys. Chem.*, **131**, 363 (1928). ¹⁰ Топе, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1321 (1935). ¹¹ Я. С. Щедровицкий, *Металлург*, № 9, 86 (1934). ¹² А. Алманд, *Основы прикладной электрохимии*, 1935. ¹³ Ред. К. П. Григорович, *Ферросплавы (Теория и практика выплавки ферросплавов в электрических печах)*, 1934. ¹⁴ М. С. Максименко, *Основы электротермии*, 1937. ¹⁵ A. Schneider u. E. Hess, *Z. Elektrochem.*, **46**, 279 (1940). ¹⁶ W. Biltz u. P. Ehrlich, *Naturwissenschaft*, **26**, 188 (1938). ¹⁷ V. Sihvonen, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 1062 (1938).