

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД

**ОСОБЕННОСТИ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 15 V 1948)

1. Ранее было показано (¹), что кремнекислота в ряде случаев восстанавливается ступенчато с промежуточным образованием окиси кремния. Это, повидимому, объясняется большой энергией связи кремния и кислорода в молекуле SiO, достигающей 175 000 кал/моль. При силикотермическом восстановлении окислов металла также следует ожидать образования окиси кремния, однако она сравнительно легко вступает в последующие взаимодействия, что затрудняет ее экспериментальное обнаружение. Между тем, выяснение условий ее образования и роли при восстановлении окислов металла кремнием имело бы существенное значение для выяснения ряда технологических особенностей процесса и, в частности, причин относительно невысокой степени использования кремния, имеющей место, например, при выплавке безуглеродистого феррохрома и некоторых других ферросплавов. Несмотря на важность этого вопроса, условиями образования низших окислов (SiO, AlO, ZrO и пр.) в металлотермических процессах почти не занимались.

2. Мы изучали силикотермическое восстановление хромовой руды состава: Cr₂O₃ 53,22%; SiO₂ 6,71%; MgO 12,26%; Al₂O₃ 9,71%; FeO 14,19%; потери при прокаливании 2,31% кристаллическим кремнием, содержащим 97,85% Si.

Исходные материалы тщательно измельчались, смешивались и брикетировались в цилиндрики диаметром 10 мм и такой же высоты. Задавалось такое соотношение компонентов, при котором по стехиометрическим уравнениям полностью обеспечивается восстановление окислов хрома, кремния, железа и магния. В некоторых случаях употреблялась шихта с 100% избытком восстановителя.

3. Установление промежуточного образования окиси кремния связано с трудностями, вытекающими из ее большой реакционной способности и, в частности, сильных восстановительных свойств, обуславливающих взаимодействие металлов с окислами. Для уменьшения этих вторичных реакций исследование проводилось в вакууме, облегчающем удаление возникающей окиси кремния. Образование окиси кремния контролировалось путем непрерывного взвешивания брикетов в течение опыта, улавливанием SiO, конденсирующегося в холодных частях аппаратуры, а также составлением материальных балансов.

Экспериментальная установка состояла из вертикальной фарфоровой трубки диаметром 30 мм, к верхнему концу которой герметично присоединялась стеклянная трубка с вмонтированным в нее пружинным индикатором. К концу последнего подвешивалась гильза из армко-железа с помещенным в нее брикетом шихты. Изменение веса шихты во времени наблюдалось с помощью микрокатетометра. Температура

измерялась платино-платиновородиевой термопарой, вводимой через нижний конец жаровой трубы до центра обогревающей ее печи (трубчатая печь с нагревателем из ленты сплава № 2, сечением 10×1 мм). Вакуум в системе создавался двумя ртутно-конденсационными насосами и при температуре опытов достигал 10^{-4} мм.

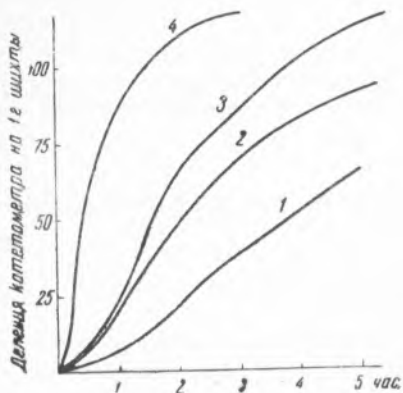


Рис. 1. Кинетические кривые силикотермического восстановления хромовой руды. 1—1150°, 2—1200°, 3—1250°, 4—1300°

4. Результаты ряда проведенных экспериментов иллюстрируются рис. 1, материальные балансы сведены в табл. 1.

Как видно из приведенных балансов, при силикотермическом восстановлении хромовой руды в вакууме протекает усиленная возгонка не только паров металлического магния, но и кремния. Это подтверждается анализами уловленных возгонов, состоящих в основном из окислов кремния и магния. Об этом же говорит значительная убыль веса шихты, которую нельзя отнести только за счет улетучивания магния, так как количество последнего в шихте относительно невелико.

Таблица 1

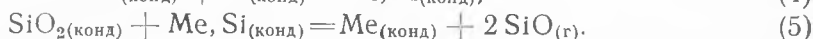
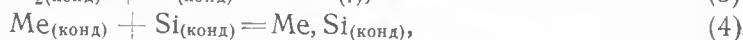
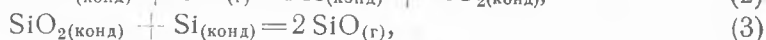
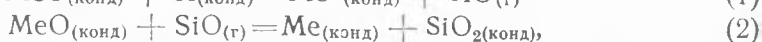
Материальный баланс силикотермического восстановления хромовой руды в вакууме

Условия проведения опытов	Содержалось в шихте в г		Осталось после опыта в г		Возонолось во время опыта в г		% убыли веса шихты
	SiO ₂ *	Mg	SiO ₂ *	Mg	SiO ₂ *	Mg	
1150°C, 5 час.	1,10	0,177	0,848	0,122	0,252	0,055	17,1
1200°C, 2 »	1,33	0,214	1,15	0,172	0,18	0,042	6,8
1200°C, 5 »	1,315	0,211	0,805	0,134	0,51	0,077	24,8
1250°C, 5 »	1,11	0,177	0,524	0,124	0,586	0,055	26,7
1300°C, 2,5 »	1,17	0,187	0,532	0,103	0,638	0,084	26,7

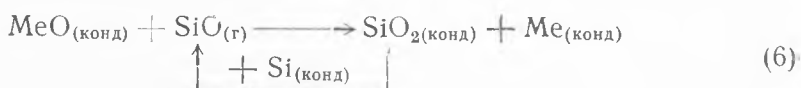
* Весь кремний и кремнекислота пересчитаны на SiO₂.

Естественно, что в зависимости от условия контакта образующейся окиси кремния с восстанавливаемыми окислами металла будет иметь место большая или меньшая полнота использования кремния как восстановителя. Поэтому высказанное в 1945—46 гг. Алексеевым, Агарковой и Дехановым (частное сообщение) предположение об образовании окиси кремния при выплавке безуглеродистого феррохрома, обуславливающее потери кремния, следует считать весьма основательным.

Таким образом, в изученной нами системе происходят процессы, аналогичные ранее отмеченным для восстановления окислов магния и кальция металлическим кремнием⁽²⁾. Кремний, восстанавливая окислы металлов, окисляется ступенчато — сперва образуется окись кремния, которая в зависимости от конкретных условий либо возгоняется, либо принимает участие в дальнейших взаимодействиях:



5. Реакция окислов металлов с кремнием вряд ли может непосредственно дать SiO_2 , минуя стадию образования SiO . Подобный процесс требовал бы большой энергии активации вследствие резко различного типа решеток исходного и конечного вещества. В соответствии с принципом размерного и ориентационного соответствия Н. Д. Данкова⁽³⁾, следует ожидать в подобных случаях образования переходных структур, одной из которых в рассматриваемом случае может являться твердая окись кремния. Если последняя при выбранных температурах и давлении в конденсированном состоянии мало устойчива и испаряется, то и в этом случае первично возникают переходные молекулярные слои SiO_2 ; двуокись же образуется лишь как вторичный продукт взаимодействия (2). Силикотермическое восстановление окислов металла можно качественно описать схемой:



Следует заметить, что по мере развития процесса (6) в системе может происходить накопление окиси кремния, так как на каждый израсходованный моль ее по реакции (2) образуется два по реакции (3).

Если процесс протекает в условиях, при которых окись кремния газообразна (высокие температуры, низкие давления), то она либо вступает во взаимодействие с окислами, превращаясь в кремнекислоту, либо возгоняется, обуславливая потери кремния.

Реакция (2), естественно, не локализуется на границе окиси металла с кремнием. Газообразная окись кремния проникает в пору твердого окисла, т. е. в области, где образующаяся кремнекислота не будет до определенного времени восстанавливаться кремнием. Лишь при наличии местных избытков кремния он все же сможет ее восстановить согласно схемам процессов (4) и (5).

Очевидно, что отложение кремнекислоты в порах кусков окислов затрудняет взаимодействие (2) и приводит к увеличению потерь кремния в виде газообразной SiO . Какое значение имеют подобные потери, видно, в частности, из того, что при производстве безуглеродистого феррохрома процент использования кремния составляет всего около 70%, а невязки баланса по кремнию достигают 10%. В известной мере аналогичный ход взаимодействия следует ожидать и для жидких MeO и Si , который будет облегчен ускорением процессов диффузии, но может повести к увеличению потерь кремния вследствие уменьшения контакта газообразной окиси кремния и MeO .

6. В свете вышесказанного весьма показательна форма кинетических кривых. Как видно из рис. 1, во всех опытах, начиная с известного момента, происходит ускорение процесса возгонки SiO . Объяснить это постепенным нагревом шихты нельзя, так как тепловое равновесие в ней (после предварительного нагрева до 1000°С) устанавливается довольно быстро (5—7 мин.), особенно, если учесть небольшую величину навесок (1,5 ÷ 2,0 г). Напротив, оно логически вытекает из изложенной выше особенности силикотермического восстановления, из последовательности реакций (1)...(5).

* При восстановлении окислов легко возгоняемых металлов (Ca , Mg и пр.) последний переходит в газовую форму.

В самом деле, первоначально восстановление окислов металлов осуществляется достаточно интенсивно как кремнием, так и его окисью, благодаря большой реакционной поверхности, доступной для восстановителей. Однако, по мере развития взаимодействия, поверхность окислов металлов покрывается слоем SiO_2 ; ее отложение в порах и трещинах кусочков руды затрудняет доступ газообразной окиси кремния в глубь восстанавливаемого материала. Это затруднит развитие реакций (1) и (2) и создаст благоприятные условия для удаления из сферы взаимодействия возрастающего количества SiO , образующейся главным образом по стадиям (3) и (5). В результате понижается использование кремния, усиливаются трудности переработки образующейся SiO и ухудшаются кинетические показатели восстановительного процесса. Подобная ситуация, по мнению Е. М. Алексева, создается при получении силикохрома, поскольку отложение кремнекислоты на поверхности восстанавливаемых окислов хрома ведет к шлакообразованию; восстановление же кремнекислоты из шлаков, как известно, связано с большими трудностями, приводящими к расстройству технологического процесса.

7. Следует отметить, что интенсивность образования SiO при силикотермическом восстановлении хромовой руды была исключительно велика и превышала таковую даже для взаимодействия чистых кремния и кремнекислоты (в идентичных условиях). Причина этого заключается в том, что образующаяся по реакции (2) кремнекислота отлагается в аморфном состоянии благодаря небольшой скорости рекристаллизационных процессов. Она должна отличаться поэтому высокой реакционной способностью. Кроме того, поскольку изменение объема в рассматриваемом случае меньше, чем при восстановлении SiO_2 кремнием, то контакт Si с MeO (через сравнительно проницаемый слой металла — реакции (4) и (5)) сохраняется в течение всего опыта. Однако это обстоятельство, по видимому, имеет меньшее значение, чем высокая дисперсность SiO_2 .

В связи с констатированной большой скоростью реакции следует заметить, что другой возможный ее механизм, связанный с диффузией MeO через слой кремнекислоты к Si , вряд ли существует. Как известно из работ, посвященных изучению скоростей реакций в твердом состоянии, подобные диффузионные взаимодействия развиваются сравнительно медленно и, следовательно, не могут быть согласованы с экспериментальными данными.

8. Приведенные выше характеристики процесса восстановления хромовой руды и ранее полученные результаты для реакции MgO и CaO с Si позволяют заключить, что промежуточное образование окиси кремния является типичным для всех силикотермических процессов восстановления окислов металлов. Недостаточная изученность свойств недоокиси алюминия (AlO) и относительно большая упругость паров металлического Al не позволяют безоговорочно распространять сделанные выводы на алюмотермические реакции. Все же следует ожидать большого сходства в механизме различных металлотермических процессов и, в частности, у силико- и алюмотермических взаимодействий.

Приношу искреннюю благодарность проф. О. А. Есину за интерес и помощь в работе.

Уральский индустриальный институт
им. С. М. Кирова

Поступило
14 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, ДАН, 58, 435 (1947). ² П. В. Гельд, Сталь, № 8, 706 (1947).
³ Н. Д. Данков, Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 16, 82 (1943).