

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД, А. И. ХОЛОДОВ и Н. Н. БУИНОВ

ОКИСЬ КРЕМНИЯ ПРИ ВЫПЛАВКЕ КИСЛОЙ СТАЛИ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 24 XI 1949)

1. Исследование поведения кремнекислоты при высоких температурах в восстановительной среде приводит к заключению (1), что промежуточным продуктом взаимодействия является окись кремния. В частности, как нами было показано ранее (2), ее образованием объясняется обильное дымообразование при выплавке ферросилиция и других кремнистых сплавов. Аналогичные условия имеются и при осуществлении силикотермических взаимодействий, где восстановителем кремнекислоты служит металлический кремний.

В предыдущем сообщении (3) было высказано предположение о том, что окись кремния образуется и при выплавке кислой стали, на что уже давно обращал внимание М. М. Карнаухов (4). Очевидно, что в окислительных условиях образование окиси кремния из его двуокиси невозможно — она, как известно, является сильным восстановителем. Поэтому наиболее вероятно появление SiO в таких сталеплавильных переделах, в которых кремнекислота находится в восстановительных условиях. К последним, в первую очередь, следует отнести кремневосстановительный процесс в кислых печах (4) и в особенности восстановительный период при выплавке электростали с диффузионным раскислением под кислыми шлаками (5).

Характерной особенностью последнего является работа с высококремнистыми (60—65% SiO₂), хорошо раскисленными шлаками (FeO < 3%, MnO < 7%), содержащими до 20—25% CaO. Под действием восстановителя (например, коксика) кремнекислота восстанавливается и образующейся кремний переходит в металл. Как видно, в этот период процесса создаются условия, во многом схожие с теми, которые имеют место при выплавке кремнистых сплавов. Это сходство усиливается еще и тем обстоятельством, что выплавка электростали с кремневосстановительным периодом сопровождается интенсивным дымообразованием, аналогичным наблюдаемому при производстве, например, ферросилиция.

2. Отмеченное выше сходство кремневосстановительного периода плавки электростали и ряда ферросплавных производств делало интересным более подробное исследование промежуточных продуктов, выделяющихся из сталеплавильной печи. С этой целью был изучен ряд плавок, выполненных в 5-тонной кислой дуговой электропечи типа ДСН-5. Мощность трансформатора 2250 квт. Вес садки 4 т. Выплавлялась углеродистая сталь марки Л-36 для стального фасонного литья.

Составы шлака по ходу одной из плавок довольно сильно менялись. Повидимому, из-за частичного срыва набойки в середине периода раскисления содержание кремнекислоты скачкообразно возросло от средней величины в 62—65% до 81,94%. При этом шлак резко загустел, а из печи стали вылетать обильные количества хлопьев возгона, некоторые из

которых достигали объема в 250—350 см³ при линейных размерах до 160 × 70 × 35 мм (рис. 1). Их цвет матово-голубой. Объемный вес 0,02—0,05 г/см³; весьма упругие — при нажатии легко сжимаются в 5—8 раз без заметной остаточной деформации. Химический состав: SiO₂ 70,16%; CaO 2,09%; MgO 0,77%; Fe₂O₃ * 41,07%; MnO 3,34%; S 0,18%; Al₂O₃ не обнаружено.

Весьма интересно, что для этих возгонов сумма процентных содержаний всех компонентов существенно превышала 100%, достигая для исследованного препарата 117,61% (при пересчете всего железа и кремния на их высшие окислы). Если даже допустить, что все железо в препарате находится не в форме окиси, а в виде металла, то и тогда

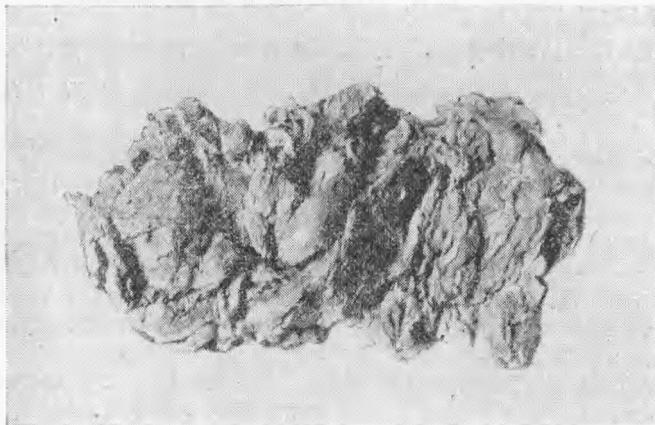


Рис. 1. Хлопьевидное образование ($\frac{1}{3}$ нат. вел.)

$\Sigma = 105,26\%$. Впрочем, последнее обстоятельство противоречит данным рентгеноструктурного анализа, согласно которым в исследуемом образце содержится не только Fe, но и его окислы. Так или иначе, превышение суммы содержаний отдельных компонентов на 100%, аналогично наблюдаемому в ряде препаратов ферросплавного производства (3), может быть объяснено лишь наличием в нем SiO. На это обстоятельство указывают также следующие дополнительные соображения.

Множественно было замечено, что вылетающие из печи хлопья длительное время после их падения на пол цеха тлели, что указывало на наличие в них горючих компонентов, повидимому, SiO. Далее, анализы шлаков, отобранных по ходу периода раскисления, как правило, отличались той же особенностью, что и возгонов: $\Sigma > 100\%$ и в ряде случаев ** достигала 104—107%.

3. Интересный дополнительный материал о природе возгонов дают микроскопические исследования хлопьев и отложений, осажденных на листе чистого железа в период рафинировки металла ***. Под микроскопом в этих препаратах при 600-кратном увеличении (иммерсия) видны отдельные агрегаты, представляющие собой скопления темных с буроватым оттенком шариков. При растирании в жидкости под покровным стеклом конгломераты постепенно распадаются на обособленные сферические частицы диаметром менее 0,001 мм. После прекращения растирания препарата вновь заметно под микроскопом слипание шариков.

* При пересчете всего железа на Fe₂O₃.

** Например: SiO₂ 62,17%; Al₂O₃ 2,63%; FeO 9,39%; CaO 14,85%; MgO 3,86%; S 0,13%; MnO 13,86%.

*** Химический состав возгонов: SiO₂ 63,28%; Fe₂O₃ 28,37%; MnO 3,49%; CaO 2,13%; MgO 1,38%; п. п. п. 0,83%.

Показатель преломления материала частиц $N = 1,485$, что с известным основанием позволяет идентифицировать его с кристобалитом.

Небольшой размер частиц не позволял четко выявить структурные составляющие и их форму. Поэтому мы воспользовались электронным микроскопом, на сеточку которого наносили спиртовую эмульсию растертого препарата. На рис. 2 и 3 приведены теневые электронно-микроскопические фотографии (увеличение в 21 000 раз) препаратов, приготовленных соответственно из хлопьев и дымовых отложений. Как видно из них, в соответствии с микроскопическими исследованиями, образцы состоят из сферических частиц, предельный диаметр которых достигает $\sim 1 \mu$; наибольшее же распространение имеют частицы с диаметром в $0,4 \mu$ и менее. Следует отметить, что в хлопьях отмечаются частицы большего размера (рис. 2), чем в пыли, осевшей на листе железа (рис. 3). Это, вероятно, находится в непосредственной связи с механизмом ее образования. Повидимому, высокая температура процесса и необычно высокая концентрация кремнекислоты в шлаках (после срыва части футеровки) обусловили настолько интенсивное образование

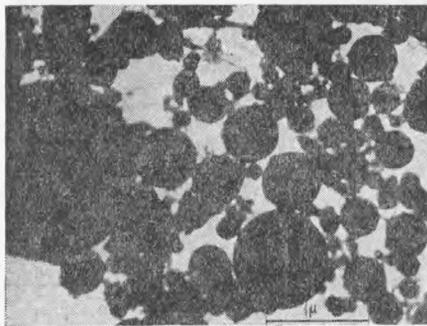


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография препарата из растертого хлопьевидного возгона. $21000\times$.
Репрод. 2:3

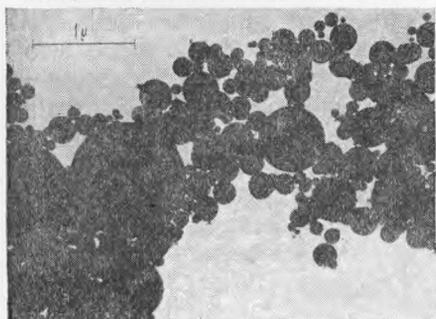


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография отложения пыли. $21000\times$.
Репрод. 2:3

SiO_2 89,98%; R_2O_3 6,25%; CaO 2,0%; MgO 1,12%; п. п. п. 0,9%. Микроскопические и электронно-микроскопические исследования показали, что в структурном отношении этот препарат исключительно близок к вышеописанным из сталеплавильной печи. Как и в ранее описанных случаях, он представляет совокупность агломерированных шариков диаметром менее 1μ . Показатель его преломления оценен величиной $1,480-1,485$, близкой к оптическим характеристикам кристобалита.

Отмеченное обстоятельство можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу ранее указанного сходства в условиях осуществления выплавки кислой электростали и производства кремнистых ферросплавов, а следовательно, и в пользу промежуточного образования SiO .

4. К аналогичным результатам приводит изучение дымов, выделяющихся в рафинировочный период. Как показали электронно-микроскопические исследования дымовых налетов, аэрозоль в этот период образован сферическими частицами (рис. 4). Размер их по ходу процесса заметно меняется: если в начальный его период (через 5—10 мин. после загрузки восстановителя) встречаются частицы диаметром до 1 μ , то в конце господствуют пылинки, в сечении не превышающие нескольких сот ангстрем (до 0,1 μ). Это обстоятельство, повидимому, непосредственно связано с расходом восстановителя и понижением концентрации SiO в газовой фазе. Сопоставление полученных теневых фотографий дымовых налетов с ранее описанными ⁽²⁾ указывает на полную идентичность пылинок, образующихся во время кремневосстановительного периода кислой электроплавки и при производстве кремнистых сплавов.

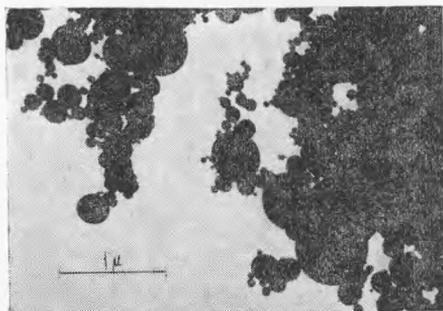


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография дымового налета. 21000 \times .
Репрод. 2:3

Это обстоятельство, одновременно с отмеченной выше близостью химического состава возгонов и аналогичными условиями их образования, может рассматриваться как указание на однотипность путей их образования. Ранее ⁽²⁾ было показано, что дымообразование в условиях печей, выплавляющих ферросилиций и другие кремнистые сплавы, связано с промежуточным образованием тумана окиси кремния. Поэтому надо думать, что и хлопья и дым в кислых электросталеплавильных печах возникают в значительной мере * в связи со ступенчатым восстановлением кремнекислоты ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{Si}$) и возгонной окиси кремния.

Наличие SiO в газовой фазе в совокупности с ранее отмеченными особенностями анализированного шлака ($\Sigma > 100\%$) заставляет думать, что она существует, в соответствии с указаниями М. М. Карнаухова ⁽⁴⁾, и в жидком шлаке и металле. Это согласуется с нашими исследованиями шлаков ферросплавных производств ⁽³⁾, позволившими констатировать в них окись кремния. Соображения Карнаухова о возможности присутствия окиси кремния в жидком металле в последнее время нашли дополнительные подтверждения в ряде исследований и, в частности, в работе Цаффа и Симса ⁽⁶⁾.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
14 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, ДАН, 58, 435 (1947). ² П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, ДАН, 67, 1073 (1949). ³ П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН, 70, № 3 (1950). ⁴ М. М. Карнаухов, *Металлургия стали*, ч. II, 1934. ⁵ Ю. А. Шульте, *Сталь*, № 8, 18 (1939). ⁶ C. A. Zarfie and C. E. Simes, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. (Iron and Steel Div.)*, 154, 192 (1943).

* Не следует забывать о возгонке железа и марганца.