

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. С. МАМЫКИН, П. В. ГЕЛЬД и Н. Н. БУИНОВ

**ВОЗГОНЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ СИЛИКАТОВ
В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 15 VIII 1951)

1. При высокотемпературном обжиге силикатов в восстановительной атмосфере имеет значительное развитие пневматологический перенос кремнезема (1, 2). Особо большие масштабы он приобретает в ряде металлургических процессов и, в частности, при выплавке ферросплавов и электростали. Исследование дымовых налетов, выделяющихся с колошников технологических устройств, показывает, что заметные количества промежуточно образующейся окиси кремния не успевают вступить во взаимодействие с остальными компонентами шихты (С, MeO и т. д.), конденсируются, окисляются и выносятся газами в виде сферических частиц кремнезема (3-6).

2. Не во всех, однако, случаях конденсация окиси кремния носит капельный характер, обуславливающий формирование округлых частиц. При достаточно быстром охлаждении газов, содержащих относительно небольшие количества SiO, образуются нитевидные отложения. Примером их может служить окись кремния, полученная отгонкой его паров в глубоком вакууме из смеси Si + SiO₂ при 1200—1300° (7). Электронно-микроскопическая фотография подобных препаратов изображена на рис. 1, а их минералогическая характеристика приводилась ранее (7).

Как видно из рис. 1, в условиях низких давлений и энергичного замораживания газов окись кремния конденсируется с образованием призматических (иногда несколько изогнутых) игл длиной 0,5—1 м и с поперечником около 150—200 Å. Однотипность частиц указывает на однофазность препаратов, что совпадает с ранее сделанными предположениями, основанными на измерении упругости пара SiO (7).

3. Промежуточный случай конденсации SiO наблюдался при изучении ватоподобных налетов*, вынесенных печными газами через летку печи при выпуске из нее 75% ферросилиция. Как видно из электронно-микроскопической фотографии (см. рис. 2), возгон (состава: SiO₂ 92,7%, R₂O₃ 4,48, CaO 1,53%, MgO 0,94%) состоял как из нитевидных, так и сферических частиц. Повидимому, первые возникли из тех порций газовой фазы, которые, с одной стороны, отличались относительно небольшими концентрациями SiO, а с другой, охлаждались достаточно интенсивно. Вероятно, их следует приурочить к периферическим частям реакционного тигля с сравнительно низкой температурой. Напротив, сферические частицы возникли в результате прорыва к летке раскален-

* Пользуемся случаем принести признательность Б. А. Воскресенскому за любезное предоставление образцов.

ных (из зоны электрических дуг) горновых газов, отличающихся высокой температурой и концентрацией окиси кремния.

4. Образование окиси кремния и связанных с ней возгонов наблюдается также и при нагревании карборундовых изделий. В этом отношении интересны наблюдения С. Я. Козлова и А. А. Алентьева ⁽⁸⁾, установивших, что на карбофраксовых плитах при их обжиге наблюдается отложение белых налетов в случае их плотной загрузки (с прозорами 5—6 мм) и сохранения в муфеле восстановительных газов. Удаление последних и увеличение расстояния между плитами до 30 мм устраняют это явление, что в известной мере согласуется с данными Е. В. Ермолаевой и Л. И. Карякина ⁽⁹⁾.

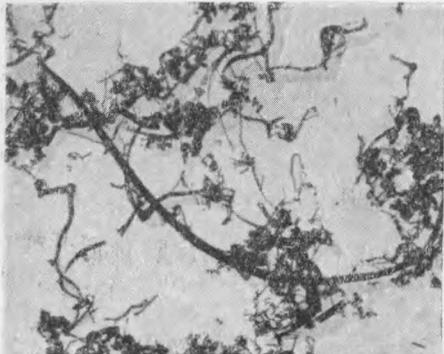


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография порошка синтетической окиси кремния. $\times 21000$. Репрод. 3:4

упорной глины ($\text{SiO}_2 \sim 57\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 36\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2\%$, $\text{RO} \sim 1,5\%$), взятых в соотношении 3:1.

Обжиг велся в закрытой криптоловой печи при температуре около 1500° в течение 6 час. После охлаждения установки внутри тигля был обнаружен толстый (до 2—3 мм) войлокоподобный налет серо-зеленого цвета. Он относительно легко отделился от материала тигля и образовал сплошную и плотную гильзу с дном.

Объемный вес налета оказался равным $\sim 0,1$ г/см³, а его химический состав был следующий: SiO_2 93,6%, R_2O_3 10,02%, CaO 0,16%,



Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография возгона из печи, выплавляющей 75% ферросилиций. $\times 21000$. Репрод. 4:5

MgO 0,68%; сумма 104,46%. Отсюда можно заключить, что в образце кремний находился не только в форме кремнезема, но и в виде менее окисленных веществ (Si , SiC , SiO).

Микроскопическое исследование материала показало, что он состоит из тонких нитевидных образований, сплетение которых обусловило его войлокоподобную структуру. Длина отдельных волокон достигала 0,7 мм, хотя в ряде случаев была значительно меньше. Среднее их сечение не превышало 0,001 мм. Подавляющее большинство нитей имело эллипсоидальные уширения, равномерно распределенные по всей их длине. Весьма часто их количество было столь велико, что волокна уподоблялись нитям бус.

Размер уширений меняется в довольно широких пределах — иногда они лишь немногим отличались от диаметра нити (наблюдаются лишь их завязи); чаще же они в сечении превышают его в 3—7 раз (см. рис. 3).

Определить показатель преломления волокон удалось* лишь в местах их расширения — он оказался равным примерно 1,475; это значение в сопоставлении с химическим составом налета указывает на то, что основная его масса образована кремнеземистым стеклом.

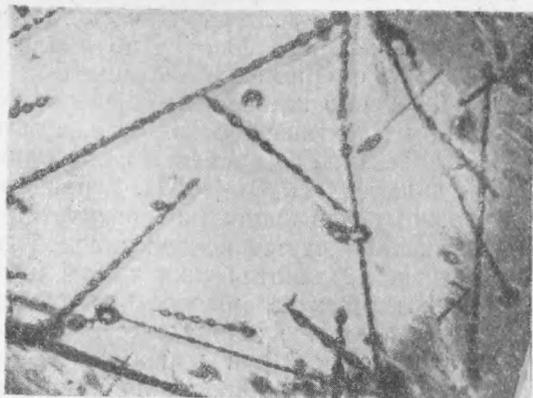


Рис. 3. Микрофотография возгона, полученного при обжиге карборундовых тиглей. $\times 400$. Репрод. 3:4



а



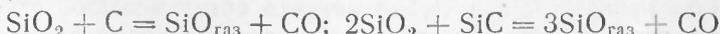
б

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии возгона, образованного при обжиге карборундовых тиглей. $\times 7000$. Репрод. 3:4

ческой частью нити (при постоянном диаметре последней). Параллелизм между размерами пучности и суженных частей нити установить не удалось.

Следует отметить, что эллипсоидальные уширения наблюдались как на сравнительно толстых ($\sim 10^{-3}$ см), так и на тонких ($5 \cdot 10^{-5}$ см) волокнах.

Формирование изученного налета, как и описанных выше, связано, по видимому, с промежуточным образованием окиси кремния. Кремнезем глинистой связки восстанавливался углеродом и частично карборундом по реакциям



или им подобным, а выделяющаяся окись кремния, конденсируясь и окисляясь у поверхности тигля, образует тонкие нити кремнеземистого

* При любезном содействии В. В. Лапина.

стекла. Они росли по тем же законам, которые обуславливают волокнистую структуру возгонов окиси цинка и других веществ ⁽¹⁰⁾.

Однако высокотемпературные печи приводят к тому, что кремнеземистое стекло образует не твердые, а пластичные нити, постепенно деформируемые под влиянием сил поверхностного натяжения. Естественно, что описанные волокна не имели равновесной формы — их полный распад на сферические частицы был предупрежден окислением SiO в SiO₂ (особенно интенсивно осуществляемым газами в местах пережима), ведущим к повышению вязкости, а затем и к отверждению налета.

Возрастание со временем содержания SiO₂ и наличие в препарате до 10% примесей (R₂O₃ + RO), неравномерно распределенных в возгоне и по-разному влияющих на поверхностное натяжение и текучесть, обуславливают отсутствие однозначной связи между параметрами цилиндрических и эллиптических частей нитей.

Таким образом, своеобразие строения изученного отложения объясняется теми же обстоятельствами, которые ответственны за разрыв цилиндрических струй жидкости на отдельные капли, формирование капелек клейкой жидкости на паутинках, деформацию цилиндрического слоя жидкости, нанесенной на твердые нити (масло на кварце), и т. п.

Интересно, что электронно-микроскопические исследования И. В. Петрянова и Н. Д. Розенблюм ⁽¹¹⁾ капелек гидрооксихлорида титана и масла вакуумных насосов на тонких нитях асбеста также обнаружили аналогичный распад равномерного слоя на взаимосвязанные эллиптические капельки. Авторы при этом констатируют, с одной стороны, параллелизм между величиной краевого угла капель и их диаметром, а с другой, уменьшение краевого угла с увеличением диаметра нити.

Поступило
8 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин и А. М. Виноградова, Тр. Петрограф. ин-та, в. 7—8, 5 (1936). ² И. С. Кайнарский и Л. И. Карякин, ДАН, 66, 1153 (1949). ³ П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, ДАН, 67, 1073 (1949). ⁴ П. В. Гельд, А. И. Холодов и Н. Н. Буйнов, ДАН, 70, 679 (1950). ⁵ П. В. Гельд и Н. Н. Буйнов, ЖПХ, 23, 1087 (1950). ⁶ П. В. Гельд и Р. М. Леринман, ЖПХ, 23, 1197 (1950). ⁷ П. В. Гельд и М. И. Кочнев, ДАН, 61, 649 (1948). ⁸ С. Я. Козлов и А. А. Алентьев, Огнеупоры, № 7, 426 (1936). ⁹ Е. В. Ермолаева и Л. И. Карякин, ДАН, 77, 677 (1951). ¹⁰ А. Б. Шехтер, С. З. Рогинский и С. Сахарова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 491 (1946). ¹¹ И. В. Петрянов и Н. Д. Розенблюм, Рефераты докладов на совещании по электронной микроскопии, изд. АН СССР, 1950, стр. 85.