

УДК 669.046

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛИКАТНЫХ ШИХТ В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧАХ

Игнатова А.М.

ГОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Пермь, e-mail: ignatovaanna2007@rambler.ru

В статье рассматривается процесс расслоения неметаллического силикатного расплава в электродуговой печи на две несмешивающиеся фазы – силикатную и металлическую. Представлены предполагаемые реакции и механизм данного явления. Предложено практическое применение данного явления в петрургии – вспененный слой силикатной фазы может использоваться для изготовления пеностекла и подобного ему пористого материала, средний слой – для изготовления непосредственно каменного литья (синтетических минеральных сплавов), а подовой является готовым продуктом для получения ферросплава. Для процесса получения расплава каменного литья характерно образование большого числа вторичных соединений, этот механизм является ключевым в понимании физико-химических процессов при плавении каменного литья. Именно благодаря их присутствию возникают условия для образования сложных минеральных фаз и объединения их в единый синтетический материал.

Ключевые слова: силикаты, неметаллические материалы, вторичная металлургия, синтетические минеральные сплавы, угольная дуга

OXIDATION – REDUCTION REACTIONS AT THE SYNTHESIS OF SILICATE CHARGE IN AN ELECTRIC ARC FURNACE

Ignatova A.M.

Perm National Research Polytechnic University, Perm, e-mail: ignatovaanna2007@rambler.ru

The article deals with the process of differentiation of non-metal silicate melt in an arc furnace in two immiscible phases – silicate and metal. Presents the estimated response and the mechanism of this phenomenon. Proposed a practical application of this phenomenon in petrugii – foam layer silicate phase can be used for the manufacture of foam glass, and the like of the porous material, the middle layer for the production of stone casting itself (synthetic mineral alloys) and hearth is the finished product for ferroalloy. For the process of obtaining a melt stone casting characterized by the formation of a large number of secondary compounds, this mechanism are key to understanding the physical and chemical processes in the melting of rock casting. It is thanks to their presence there are conditions for the formation of complex mineral phases and combining them into a single synthetic material.

Keywords: silicates, non-metallic materials, secondary metallurgy, synthetic mineral alloys, carbon arc

При синтезе камнелитых материалов важнейшим аспектом, определяющим качество отливок, является кристаллизационная способность расплава и процессы, происходящие в расплаве при его выплавке. Исследователями отмечается, что помимо состава и свойств самой шихты на кристаллизационную способность положительно влияет восстановительная атмосфера плавки. Как правило, она обеспечивается использованием дуговых плавильных агрегатов с графитовым электродом и подиной. Однако физико-химические процессы, происходящие в расплаве при плавении шихты в таких агрегатах и роль окислительно-восстановительных реакций с участием углерода электрода, до настоящего времени не были полностью изучены.

Материалы и методы исследования

Настоящая работа преследует цель сформулировать реакции и физико-химические процессы, происходящие в шихте необходимые для получения камнелитых материалов, начиная с момента нагрева и до полного расплавления в электродуговых печах с графитовым электродом.

Объектом исследования является силикатная шихта, состоящая из горнблендита (90%), хромовой

руды (4%), плавикового шпата (3%) и кварцевого песка (3%), содержащая оксиды SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, MnO , MgO , CaO , $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, Cr_2O_3 , в большей степени перечисленные компоненты являются тугоплавкими, кроме того, содержатся примеси соединений серы и фосфора в незначительном количестве.

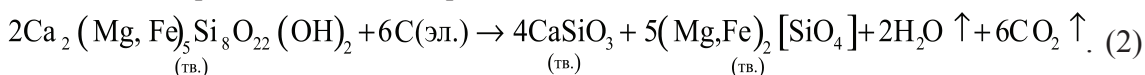
Результаты исследования и их обсуждение

В твердом состоянии шихта не является электропроводной, поэтому для начала процесса плавения в электродуговой печи расплавляется небольшое количество предварительно увлажненной шихты. Образующееся небольшое количество расплава в свою очередь является уже электропроводным, и оно используется как затравочное, то есть постепенно к нему добавляются твердую шихту, и объем расплава доводится до требуемого.

В процессе плавки и варки расплава электрод погружен в расплав. В зоне контакта электрода и расплава температура достигает максимальных значений и именно в этой зоне концентрируется основная часть процессов взаимодействия углерода и расплава.

При температуре 1000–1250°C расплав находится в вязко-подвижном состоянии, с повышением температуры возрастает жидкотекучесть, снижается вязкость, в полной мере в состоянии расплава шихта переходит при температуре 1300–1700°C, в данном температурном интервале и протекает основная часть восстановительных и окислительных процессов при плавке.

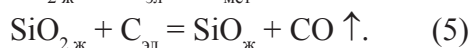
По ранее проанализированным данным термического анализа установлено, что [3] до момента образования жидкого расплава



При температуре 1113°C происходит расплавление роговой обманки $((\text{Na}, \text{K})_{0-1}[(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Mg})_{2-1.34}\text{Na}_{0-0.66}](\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_5[\text{Si}_{7.5-5.3}\text{Al}_{0.5-2.7}](\text{O}, \text{OH})_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{O})_2)$, входящей в состав горнблендита.

При температуре 1210°C образуется расплав, представляющий собой смесь молекул оксидов, а также свободных ионов кислорода, металлов и неметаллов. В результате реакций, предшествующих расплавлению, из шихты удаляются все гидроксосоединения, а также выгорает большая часть примесей.

Основным компонентом расплава является диоксид кремния, причем кремнекислородные тетраэдры в расплаве имеют тенденцию к разной форме соединения, характерной для силикатов. Поэтому характер протекающих реакций может быть различен:



В результате представленных реакций вокруг электрода образуется область высокой концентрации CO, учитывая вязкость расплава, это приводит к тому, что в зоне около электрода возникает «вспененный» слой. С этого момента можно рассматривать расплав уже не как однородный, а зонированный материал.

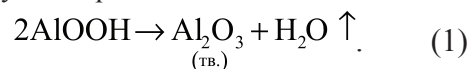
Указанные выше реакции не являются конечными, оксид углерода взаимодействует с электродом и образуется вторичный оксид углерода:



Наличие вторичного оксида углерода предполагает постоянную и высокую концентрацию газа в верхних слоях расплава, что является фактором, поддерживающим зонированность расплава. Однако насыщение углекислым газом происходит

протекает ряд твердотельных реакций при температурах 635, 833, 1113 и 1210°C.

При температуре 635°C разлагается диаспор (AlOOH), который как примесь присутствует в горнблендите:

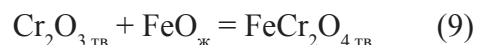


При температуре 833°C происходит термическое разложение актинолита и его частичное взаимодействие с графитом электрода:

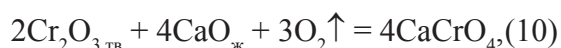
и в нижнем слое расплава, а в присутствии углекислого газа оксид хрома, марганца и алюминия диссоциируют значительно быстрее [4], в процесс восстановления включается кислород и вторичные продукты реакций.

Рассмотрим поведение основных компонентов расплава.

Тугоплавкий оксид хрома взаимодействует с углеродом и образует небольшое количество свободного хрома и углекислый газ, практически сразу хром взаимодействует с кислородом (свободных ионов кислорода достаточно много, так как они освобождаются при диссоциации диоксида кремния) и переходит уже во вторичный оксид хрома или сразу же взаимодействует с углеродом, образуя карбид хрома. Карбид хрома взаимодействует с кислородом, образуя вновь оксид хрома (тоже вторичный) и оксид углерода, затем уже вторичный оксид хрома взаимодействует с оксидом железа (который присутствует в расплаве как продукт разложения магнетита), в результате образуется минералоподобные соединения – хромит. Разумеется, такое взаимодействие возможно при условии высоких температур и достаточной концентрации углекислого газа.

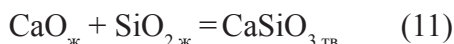


В остальной массе расплава (средняя зона) более высокая концентрация ионов кислорода, она значительно выше, чем концентрация углекислого газа в верхних слоях расплава, а также присутствует оксид кальция, а потому имеет место быть реакция, при которой образуется хроматит:

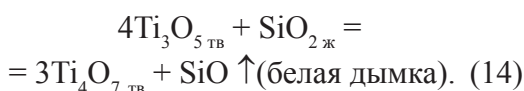
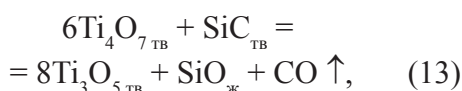


который также может разлагаться и образовывать вторичные оксиды кальция хрома,

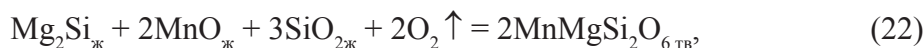
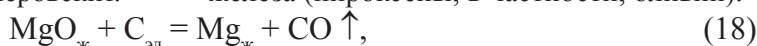
а вот уже вторичный оксид кальция вероятно образует волластонит:



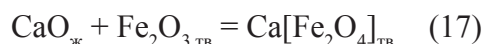
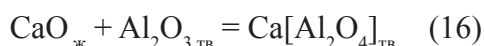
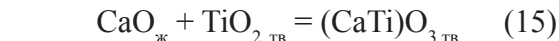
Другой тугоплавкий компонент шихты – оксид титана. При взаимодействии с углеродом образуется новый оксид титана и углекислый газ, новый оксид титана взаимодействует с карбидом кремния, образуя вторичный диоксид кремния и опять же новый оксид титана. В итоге при взаимодействии уже со вторичным диоксидом кремния, образуется переходный оксид титана и монооксид кремния разумеется, монооксид нестабилен и, скорее всего, в результате других реакций он входит в состав других минеральных образований, как и переходный оксид титана. Ценно то, что данные оксиды не образуются в природе, а значит, физико-химические процессы при плавлении каменного литья хоть и похожи на магматические, но в целом имеют ряд весьма значимых отличий.



Достаточно активно себя в расплаве ведет оксид кальция, он взаимодействует практически со всеми основными компонентами расплава, образуя комплексные соединения, которые являются будущими составляющими компонентами минеральных фаз каменного литья, например, пироксена. В частности, в результате взаимодействия с оксидом титана образуется перовскит.

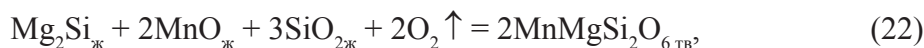
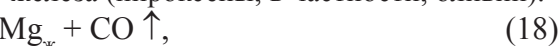


Определенная двойственность поведения в процессе плавки свойственна и оксидам калия и натрия. Данный тип оксидов активно разрушает связи между кремнекислородными тетраэдрами в процессе плавления, но при этом сами они представляют собой достаточно устойчивые соединения, при



Определенный интерес представляет поведение оксида алюминия, пожалуй единственная реакция, в которой данный компонент участвует, – это как раз взаимодействие с оксидом кальция. Поскольку в остальных случаях оксид алюминия диссоциирует, освобожденные ионы кислорода взаимодействуют с другими свободными ионами в расплава, образуя вторичные оксиды и минеральные составляющие, а ионы алюминия изоморфно замещают ионы кремния.

Среди всех физико-химических процессов, сопутствующих плавлению шихты, для получения каменного литья следует выделить также поведение оксидов магния и марганца. Концентрация оксида магния в шихте, как правило, выше, чем оксида марганца, поэтому рассмотрим процессы, связанные с ним. При взаимодействии с углеродом электрода происходит восстановление с выделением углекислого газа. Затем восстановленный магний частично окисляется вторично, а частично вступает в реакцию с карбидом кремния, образуя силицид и карбид магния. В свою очередь карбид магния в условиях высоких температур разлагается, образуя магний и углерод, а силицид магния, взаимодействуя с волластонитом, образует диопсид. Однако это не все процессы, в которых участвует оксид магния, – помимо диопсида на его основе образуются более сложные минералоподобные соединения, например, при взаимодействии с оксидами марганца или железа (пироксены, в частности, оливин).



термическом разложении сразу же образуются вторичные оксиды, но некоторые ионы калия и натрия, вынесенные на поверхность, образуют пероксид, которые в свою очередь могут взаимодействовать с карбидами кремния и насыщать «вспененный» слой минералоподобными соединениями:

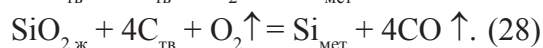
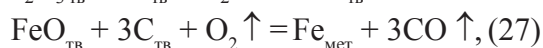
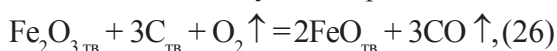


Указанные реакции, в которых не участвует углекислый газ, протекают в так называемом нижнем слое расплава, то есть под шапкой «вспененного» слоя.

Однако зонирование расплава не ограничивается этими двумя зонами в основном слое, помимо описанных процессов также происходят реакции с участием оксидов железа, их следует рассматривать отдельно, так как в результате таких реакций образуются нехарактерные продукты.

Огненно-жидкий расплав – весьма агрессивная среда, а условия прохождения тока – агрессивные условия эксплуатации. Поэтому на определенном этапе плавки (примерно через 10–15 мин после достижения максимальной температуры) графитовый электрод начинает постепенно разрушаться, чешуйки графита отслаиваются от его поверхности и попадают в расплав. Часть твердого свободного графита участвует во вторичном окислении углекислым газом, тем самым активизирует диссоциацию, а часть взаимодействует с компонентами расплава и в значительной степени с оксидами железа. Поскольку в расплаве присутствует сразу два типа оксидов, так как их источником в расплаве является магнетит, во взаимодействии участвуют как первичные оксиды, так и вторичные, являющиеся продуктами диссоциации первичных. Кроме того, часть твердого углерода активно взаимодействует и с ионами кремния, которых достаточно много, как уже отмечалось, причина тому – нарушение кислородных связей в расплаве.

Возникают следующие процессы:



Соотношение минеральных компонентов в различных частях расплава после затвердевания

Слой расплава	Состав
«Вспененный» верхний слой	Кварц (SiO ₂) – 98% и примеси
Средний слой	Пироксен (Ca, Fe, Mg) ₂ Si ₂ O ₆ – 80% Анортит (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) – 9%, Кварц (SiO ₂) – 8%, Хромшпинелид (Fe, Mg) (Cr, Al, Fe) ₂ O ₄ – 3%
«Подовой» нижний металлический слой	Fe – 4,5%; Si – 90%; Al – 3,5%; Mn – 2%

Выводы

Таким образом, рассмотренные физико-химические процессы достаточно полно характеризуют начальную стадию процесса плавления камнелитых расплавов.

Образуются капли расплава железа и кремния. Это является радикальным поворотом во всем процессе плавки, поскольку с этого момента в расплаве начинает формироваться *третья зона*, которая затем становится отдельной жидкой фазой. Однако рассмотрим процесс подробно.

Из теории Флемингса известно [5], что мелкодисперсные капли одной жидкой фазы в другой стремятся к консолидации. Однако Флемингс рассматривал данную теорию применительно к неметаллическим включениям в металлическом расплаве, а рассматриваемый случай – яркий пример ситуации обратной.

Итак, капли жидкого железа и кремния начинают стремиться к консолидации между собой. В небольших обособленных скоплениях этих жидких капель протекает реакция, в результате которой образуется ферросилиций:



Капли образованного ферросилиция в значительной степени отличаются от камнелитого расплава по плотности, поэтому они погружаются и концентрируются на дне плавильного пространства, образуя там отдельный жидкий слой, имеющий четкие границы.

Продукты реакций не являются конечными, в дальнейшем, при снижении температуры следуют другие физико-химические процессы, отличающиеся от тех, что протекали при плавлении, однако они являются отдельным предметом изучения. Следует отметить, что при затвердевании образуются в основном 3–4 минеральные фазы сложного состава и степени упорядоченности (таблица).

В расплаве можно выделить уже три характерные зоны (рисунок):

- «вспененный» верхний слой;
- средний слой;
- «подовой» нижний металлический слой.

Вспененный слой может использоваться для изготовления пеностекла и подобного ему пористого материала, средний слой – для изготовления непосредственно каменного литья, а подовой является готовым продуктом для получения ферросплава.

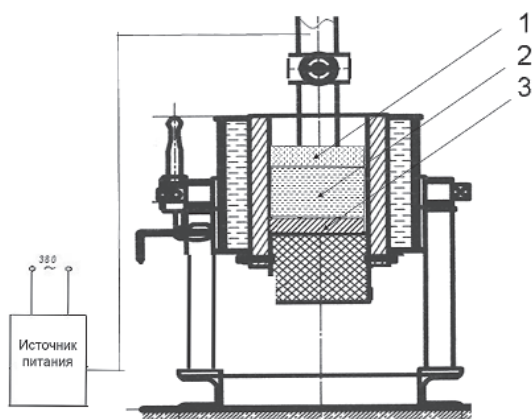


Схема строения расплава в плавильной печи:
1 – «вспененный» верхний слой;
2 – средний слой; 3 – «подовой» нижний
металлический слой

Для процесса получения расплава каменного литья характерно образование большого числа вторичных соединений, этот механизм является ключевым в понимании физико-химических процессов при плавлении каменного литья. Именно благодаря их присутствию возникают условия для образования сложных минеральных фаз и объединения их в единый синтетический материал.

Список литературы

1. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Metallurgizdat, 1976. – 345 с.
2. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. Универсальный рост вязкости металлических расплавов в мегабарном диапазоне давлений: стеклообразное состояние внутреннего ядра Земли // Успехи физических наук. – 2000. – № 5, Т. 170 – С. 536–551.
3. Игнатова А.М., Чернов В.П. Определение кристаллитности и аморфности в структуре горнблэндитового каменного литья // Фундаментальное и прикладное материаловедение: тр. VI международной научной школы-конференции. – Барнаул, 2009. – С. 175–178.
4. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. – М.: Наука, 1979. – 200 с.
5. Bowen N.L. Crystallization Differentiation in Silicate Liquids // Am. J. Sci. – 1915. – № 39. – P. 175–191.

References

1. Arsent'ev P.P., Koledov L.A. Metallicheskie rasplavy i ih svojstva. – M.: Metallurgizdat, 1976. – 345 p.
2. Brazhkin V.V., Ljapin A.G. Universal'nyj rost vjazkosti metallicheskih rasplavov v megabarnom diapazone davlenij: stekloobraznoe sostojanie vnutrennego jadra Zemli // Uspehi fizicheskikh nauk. 2000. no. 5, t.170 pp. 536–551.
3. Ignatova A.M., Chernov V.P. Opredelenii kristallitnosti i amorfnosti v strukture gornblenditovogo kamennogo lit'ja // Tr. VI mezhdunarodnoj nauchnoj shkoly-konferencii «Fundamental'noe i prikladnoe materialovedenie». – Barnaul, 2009. pp. 175–178.
4. Lebedev E.B., Hitarov N.I. Fizicheskie svojstva magmaticheskikh rasplavov. M.: Nauka, 1979. 200 p.
5. Bowen N.L. Crystallization Differentiation in Silicate Liquids // Am. J. Sci. 1915. no. 39. – pp. 175–191.

Рецензенты:

Беленький В.Я., д.т.н., профессор, зам. директора Западно-Уральского аттестационного центра, г. Пермь;

Кривоносова Е.А., д.т.н., профессор, ведущий специалист, Западно-Уральский аттестационный центр, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 26.10.2012.