



УДК 621.365.2

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ В ВЫСОКОМОЩНЫХ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОПЕЧАХ

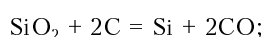
М. И. Гасик, М. М. Гасик, О. И. Поляков, В. Л. Зубов

По результатам компьютерного моделирования равновесий в системе Si–O–C–(H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) предложена термодинамическая модель процесса получения ферросилиция (кремнистых сплавов), учитывающая влияние водорода и влаги в газовой фазе высокотемпературной реакционной зоны руднотермической электропечи на термодинамическую стабильность газовой и конденсированных фаз при восстановлении кварцита углеродом.

Thermodynamic model of process of producing ferrosilicium (silicon alloys) has been offered from the results of computer modeling equilibriums in Si–O–C–(H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), taking into account the effect of hydrogen and moisture in gas phase of high-temperature reaction zone of ore-thermal electrical furnace on thermodynamic stability of gas and condensed phases in reduction of quartzite with carbon.

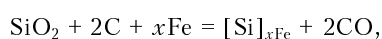
**Ключевые слова:** компьютерное моделирование; термодинамическое равновесие; кремний; восстановление; кварцит; водород; влага; окислительно-восстановительный потенциал; устойчивость газовой фазы; непродуцируемый расход углерода; влага углеродистого восстановителя

Термодинамические модели, позволяющие прогнозировать параметры процессов высокотемпературного углеродотермического восстановления кремния из кварцита в руднотермических электропечах при производстве кристаллического кремния марок Кр00... Кр3 с массовой долей Si ≥ 99... 96 % и ферросилиция самого широкого сортамента марок ФС20... ФС92 с массовой долей 19 ≤ Si ≤ 94 %, являются современной физико-химической базой для создания промышленных технологий кремнистых сплавов (включая производство ферросиликохрома, силикоалюминия и пр.) [1]. Эти модели основываются на анализе равновесия реакций в системах Si–O–C (кремний кристаллический) и Fe–Si–O–C (ферросилиций), а в более общем случае Me–Si–O–C (Cr–Si–O–C — ферросиликохром; Al–Si–O–C — силикоалюминий и др.). Схематично процесс получения кремния кристаллического может быть описан реакцией



$$K_{\text{Si}} = P_{\text{CO}}^2 \text{ и } \Delta G^\circ_{\text{Si}} = 697390 - 359,07 T \text{ [Дж/моль]},$$

где  $K$  — константа равновесия;  $\Delta G^\circ$  — стандартное изменение энергии Гиббса, а ферросилиция —



где  $x$  — стехиометрический коэффициент;

$$K_{\text{Si}} = a_{\text{Si}} P_{\text{CO}}^2,$$

где  $a_{\text{Si}}$  — активность кремния в насыщенном углеродом растворе Fe–Si–C<sub>нак</sub>. Изменение энергии Гиббса последней реакции при постоянной температуре и давлении определяется активностью кремния в сплаве, которая в свою очередь является функцией концентрации кремния в ферросилиции.

Процессы восстановления кремнезема углеродом протекают с участием двух промежуточных соединений — газообразного монооксида кремния SiO<sub>газ</sub> и твердого карбида кремния SiC, который термически устойчив до температуры (2818 ± 40) К, при более высокой температуре он разлагается на газообразный кремний Si<sub>газ</sub> и твердый графит.

В соответствии с правилом фаз Гиббса система Si–O–C с двумя внешними параметрами — варьируемой температурой и постоянным давлением — при наличии четырех конденсированных фаз (SiO<sub>2</sub>, C, SiC и Si) и двухкомпонентной (SiO<sub>газ</sub>, CO) газовой фазы описывается системой из шести химических реакций:



Первоначально в работах И. С. Рябчикова [2] и Н. В. Толстогузова [3] на основе термодинамического анализа указанных реакций была построена диаграмма фазовых равновесий конденсированных фаз в координатах  $\lg(P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}) - 1/T$ . В более поздних публикациях ряда авторов с привлечением новых термодинамических данных и алгоритмов расчета уточнялись ее отдельные структурные элементы (диаграмма на рис. 1, построенная нами с использованием данных работы [4]).

В. Ю. Миндин и С. М. Мазмишвили [5] проанализировали систему Si–O–C, основываясь на минимизации энергии Гиббса закрытой системы

$$\Delta G_{\text{общ}} = \sum_1^n x_j \left[ \Delta G_j^{\circ} + RT \ln \frac{P_{x_j}}{\sum_1^n x_j} \right] + \sum_{n+1}^{n+k} \Delta G_j^{\circ} x_j,$$

где  $n$  — число газообразных компонентов;  $k$  — число конденсированных фаз, учитываемых на данной стадии расчета;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $P$  — давление газовой фазы;  $x_j$  — количество молей  $j$ -го компонента;  $\Delta G_j^{\circ}$  — стандартное изменение энергии Гиббса  $j$ -го компонента. Для замкнутой по массе (количеству молей) системы соблюдается условие

$$\sum_{j=1}^{n+k} a_{ij} x_j = b_i, \quad i = 1 \dots m,$$

где  $a_{ij}$  — количество атомов сорта  $i$  в  $j$ -м компоненте;  $b_i$  — общее количество атомов сорта  $i$  в системе;  $m$  — количество сортов атомов в системе.

В расчетах учитывались следующие компоненты: газообразные (состояние идеального газа) —  $\text{O}_1$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{O}_3$ ;  $\text{C}_1$ ;  $\text{C}_2$ ;  $\text{C}_3$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{Si}$ ;  $\text{Si}_2$ ;  $\text{SiO}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{SiC}_2$ ;  $\text{Si}_2\text{C}$ ; конденсированные (индивидуальные чистые вещества, не образующие растворов) —  $\text{C}$ ;  $\text{Si}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{SiC}$ . Вычисления в работе [5] выполнены в интервале температур 1700... 2900 К при давлении 10,1 МПа и мольном отношении  $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} = 1,0; 1,5; 2,0; 2,5$  и  $3,0$ . Результаты представлены как изменение количества компонентов газовой фазы и конденсированных фаз в координатах  $x_j - N_{\text{C}}/N_{\text{Si}}$  при различных температурах (с шагом 200 К), а также в виде диаграммы областей устойчивости конденсированных фаз в координатах  $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} - T$ .

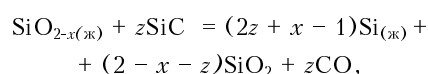
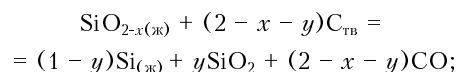
Аналогичный метод использовали авторы работы [6] для расчета взаимодействия кремнезема с углеродом при температурах 2000... 3000 К, давлении 0,1 МПа и мольном отношении  $\text{C}/\text{SiO}_2$  от 0,8 до 2,4. В этой работе показано влияние температуры на равновесное содержание соединений (газообразных и конденсированных) и представлены области стабильности конденсированных фаз в координатах  $N_{\text{C}}/N_{\text{SiO}_2} - T$ .

И. С. Куликовым [7] разработан метод термодинамического анализа системы Si–O–C, который основывается на реакциях атомизации (диссоци-

ации индивидуальных веществ на составляющие их атомы, находящиеся в состоянии идеального газа). В соответствии с этим методом по значениям энергии атомизации определяется парциальное давление составляющих газовой фазы при различных температурах. В качестве условия устойчивости конденсированной фазы принимается превышение парциального давления парообразного компонента  $P_i$  над давлением его насыщенного пара  $P_{i\text{нас}}$  при заданной температуре  $P_i \geq P_{i\text{нас}}$ .

В развитие термодинамических исследований в отдельных работах изучались вероятные механизмы восстановления кремнезема углеродом при выплавке ферросилиция и кристаллического кремния. Балансовый метод термодинамического анализа, направленный на изучение предполагаемого механизма углеродотермических восстановительных процессов на отдельных стадиях получения ферросилиция и кремния в руднотермических электропечах, был разработан В. И. Бердниковым [8]. Модель, предложенная Ю. Г. Пономаренко [9], базируется на анализе наиболее энергоемкого из возможных процессов, протекающих в ванне ферросилициевой (или кремниевой) электропечи, так называемого химического кипения. Предполагается, что этот процесс стабилизирует температуру термодинамической системы на уровне, определяемом равенством равновесного давления, образующегося в локальном объеме газа (пара), и внешнего давления.

Н. Ф. Якушевичем и Г. В. Галевским в работе [10] обобщены и проанализированы термохимические и термокинетические модели восстановления кремнезема (кварцита) углеродом. Согласно [10], одной из главных особенностей взаимодействия элементов в системах Si–O–C и Fe–Si–O–C является «извлечение» кислорода из решетки кварца или кристобалита — полиморфных модификаций кремнезема — с образованием нестехиометрической дефицитной по кислороду фазы  $\text{SiO}_{2-x}$  (здесь  $x$  — показатель нестехиометричности — число вакансий на два атома кислорода), температура перехода которой в жидкое состояние составляет приблизительно 1743 К. В соответствии с этой гипотезой в локальных зонах контакта кремнезем–кокс в присутствии SiC и  $\text{Si}_{\text{пар}}$  жидкий кремний (ферросилиций) формируется в результате взаимодействия расплава  $\text{SiO}_{2-x(\text{ж})}$  с углеродом восстановителя и карбидом кремния по реакциям



где  $y$  — доля образующегося  $\text{SiO}_2$ ;  $z$  — доля SiC, вступающего в реакцию.

Во всех рассмотренных моделях и схемах равновесная газовая фаза представлена двумя компонентами — газообразным монооксидом кремния  $\text{SiO}_{\text{газ}}$  и монооксидом углерода CO. Обоснованность



такого представления убедительно доказана в работах [1–11]. Вместе с тем, в нашей публикации [12] получила развитие предложенная М. И. Гасиком идея о влиянии водорода (и азота) газовой фазы руднотермической печи, выплавляющей кристаллический кремний и ферросилиций с различным содержанием кремния, что применимо также к кремнистым сплавам самого широкого спектра. Забегая вперед, отметим, что учет содержащегося в газовой фазе системы Si–O–C–(H) водорода приводит к смещению равновесия таким образом, что температура стабильного существования расплава Si (или Fe–Si) ощутимо снижается. Этим можно объяснить имеющиеся практические (производственные) данные (температуру на выпуске и содержание кремния в сплаве), а также относительно высокую концентрацию водорода в сплавах, приводящую к пористости слитков ферросилиция. Последнее наблюдение, которое, к сожалению, было оставлено без должного внимания прежними разработчиками термодинамических моделей углеродотермического восстановления кремнезема в условиях реального процесса производства кремния и ферросилиция (кремнистых сплавов), легло в основу выдвинутой рабочей гипотезы.

Вместе с тем, известен ряд экспериментальных работ, посвященных определению растворимости молекулярного водорода в железокремнистых сплавах, содержащих 0... 100 % Si. Температурные зависимости растворимости водорода в жидком и твердом кремнии при 1523... 1683 К, по данным Т. Б. Костиной и Б. А. Баума [13], описываются уравнениями:

$$\lg K_{\text{H}}^{\text{Si}} = -5780/T - 0,726 ; \quad \lg K_{\text{H}}^{\text{Si}} = -12700/T + 3,97 .$$

В работе [14] температурная зависимость растворимости молекулярного водорода в чистом кремнии представлена уравнением

$$\lg [\% \text{H}]_{\text{Si}} = 0,0447 - 5312/T.$$

Опубликованных экспериментальных данных о растворимости водорода в кристаллическом кремнии промышленной выплавки нам обнаружить не удалось.

Растворимость водорода в расплавах Fe–Si имеет экстремальный характер с минимумом приблизительно 10... 15 см<sup>3</sup>/100 г при 50... 55 % ат Si [13]. Авторы работы [14] приводят уравнение, описывающее температурную зависимость растворимости водорода в модельных сплавах Fe–Si, содержащих 75 % мас Si

$$\lg [\% \text{H}]_{75\% \text{ Si}} = -0,6638 - 4526/T.$$

Определению содержания водорода в промышленном (коммерческом) ферросилиции посвящены работы [14–19]. Концентрация водорода в быстрозакаленных пробах 75%-ного расплава ферросилиция, по данным П. В. Гельда и В. И. Яввойского [15], составляла на летке печи, в ковше и слитках соответственно 26,54, 22,40 и 21,20 см<sup>3</sup>/100 г.

В работе Я. С. Щедровицкого [11] отмечено (со ссылкой на данные Б. А. Баума), что концентрация водорода в расплаве ферросилиция при выпуске из печи достигает 30... 40 см<sup>3</sup>/100 г для ферросилиция марки ФС65 и 70 см<sup>3</sup>/100 г — марки ФС75, что в 3... 6 раз превышает его концентрацию в слитках. В работе [16] было определено содержание водорода в 75%-ном расплаве ферросилиция. Результаты показали, что в начале, середине и конце выпуска из печи (на струе) в сплаве концентрация водорода в ферросилиции составляла соответственно 22,5, 5,0 и 32,5 см<sup>3</sup>/100 г, а в начале, середине и конце разливки (после выдержки в ковше) — соответственно 17,5, 16,0 и 15,2 см<sup>3</sup>/100 г.

Приведенные данные, несмотря на порой существенное отличие в численных значениях, показали, что содержание водорода в промышленном (коммерческом) ферросилиции превышает растворимость его в сплавах Fe–Si при  $P_{\text{H}_2} = 0,1$  МПа и  $T = 1800... 2100$  К. Причиной этому может служить то, что в зоне дуги руднотермической электропечи водород существует не только в молекулярной, но и в атомарной форме. Высока также вероятность образования газообразных ионов водорода в плазме электрической дуги. Так, при плазменно-дуговой плавке на поверхности металлической ванны, контактирующей с дугой (плазменным факелом), образуется зона абсорбции, химический потенциал газа в которой должен быть выше, чем химический потенциал газа, растворенного в металле, поскольку происходит поглощение газа металлом. При температуре приблизительно 6000 К водородная плазма практически полностью атомизирована, в отличие от азотной плазмы, для которой при тех же условиях  $P_{\text{N}_2} \geq 50$  кПа и  $P_{\text{N}_2} > P_{\text{N}}$  [17]. Поверхность ванны, не покрытая плазменным факелом, представляет собой зону десорбции, в которой происходит частичная дегазация металла. Соотношение площадей поверхностей зон десорбции и абсорбции определяет, в конечном итоге, превышение концентрации растворенных газов над растворимостью, вычисленной в предположении выполнимости закона Сивертса.

Как показала практика, при плазменно-дуговой плавке металлов содержание водорода может в несколько раз превышать его стандартную растворимость  $[\text{H}] = K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$ , что отмечается, например, в работе [18], авторы которой связывают это с повышенной активностью частиц газа в столбе электрической дуги. Аналогичные явления, безусловно, должны иметь место и в электропечах, выплавляющих кремний кристаллический и ферросилиций (кремнистые сплавы), тем более, что площадь зоны контакта металла с электрической дугой составляет 30... 80 % площади металлической ванны в зависимости от содержания кремния (нижняя граница соответствует ферросилицию марки ФС25, верхняя — марки ФС90).

Расчеты равновесия в расширенной системе Si–O–C–(H) выполнялись с учетом данных П. В. Гельда

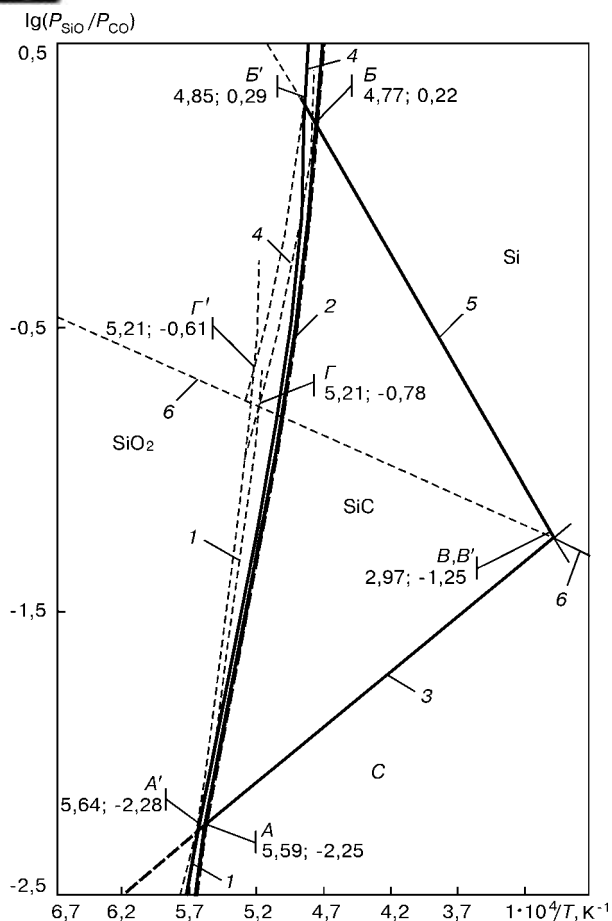


Рис. 1. Диаграмма стабильности конденсированных фаз в системе Si–O–C–(H): обозначения линий и точек см. в тексте; цифры у кривых — номера химических реакций

да и О. А. Есина [19], которые проанализировали термодинамику реакции  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$  и показали, что молекулярный водород является гораздо более слабым восстановителем по отношению к  $\text{SiO}_2$ , чем даже CO. Выполненные нами с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5,0 (ESM Software, Outokumpu, Финляндия) и новых термодинамических данных работы [4] расчеты равновесия в системах Si–O–C–(H<sub>2</sub>O) и Si–O–C–(H) при температурах 1500...3000 К показали, что отношение  $\lg(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$  находится в пределах  $-3,46...-4,46$  для первой системы и  $-2,86...-4,39$  для второй. Эти данные подтверждают выводы работы [19] о том, что в системе Si–O–C–H водород не может рассматриваться как восстановитель кремния. Поэтому было принято, что в расширенной системе Si–O–C–(H) водород выступает инертным разбавителем, парциальное давление которого входит как слагаемое в выражение для полного давления газовой фазы  $P_{\Sigma} = P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2}$ , хотя водород и оказывает определенное влияние на электросопротивление газовой фазы в подэлектродном пространстве (дуговом разрядном промежутке). Атомарный водород в расчетах не учитывался, поскольку при температуре  $T \leq 3500$  К, в отличие от зоны влияния электрических дуг, отношение  $P_{\text{H}}/P_{\text{H}_2} \geq 1$ , а

именно при такой температуре протекают процессы восстановления в рассматриваемой системе.

Термодинамические данные работы [4], которые представляются нам наиболее надежными из всех имеющихся, включены в рекомендации IUPAC и CODATA и используются в отечественных и зарубежных банках термодинамических данных. Результаты расчетов  $\Delta G^\circ(T)$  реакций (1)–(6) аппроксимированы линейными уравнениями  $\Delta G^\circ T = \Delta H^\circ T - \Delta S^\circ T$ , что позволило упростить математическую модель, линеаризовав температурные зависимости логарифмов констант равновесия реакций  $\lg K = A/T + B$ :

$$\lg K_{P(1)} = -33505/T + 16,45;$$

$$\lg K_{P(2)} = -70897/T + 32,86;$$

$$\lg K_{P(3)} = 3886/T + 0,089;$$

$$\lg K_{P(4)} = -31389/T + 14,57;$$

$$\lg K_{P(5)} = -8119/T + 3,656;$$

$$\lg K_{P(6)} = -2116/T + 1,88.$$

Так же, как и в работах [2, 3], результаты вычислений равновесия представлены в виде диаграммы стабильности конденсированных фаз в координатах  $\lg(P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}) - 1/T$ . Отношение  $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$  для реакций (3), (5) и (6) определяется непосредственно из констант равновесия, а для реакции (4) — из уравнения

$$P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = \sqrt{K_4} / (P_{\Sigma} - P_{\text{H}_2} - K_4).$$

Для реакции (1)  $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$  определяется решением системы уравнений

$$K_1 = P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}};$$

$$P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} = P_{\Sigma} - P_{\text{H}_2},$$

которые тривиальным образом сводятся к квадратному уравнению.

Для реакции (2) отношение  $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$  может быть получено из системы уравнений

$$K_2 = P_{\text{SiO}}^3 P_{\text{CO}};$$

$$P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} = P_{\Sigma} - P_{\text{H}_2},$$

т. е. как решение уравнения четвертой степени.

В расчетах приняли парциальное давление газоразбавителя печной газовой атмосферы (H<sub>2</sub>) равным

$$P_{\text{H}_2} = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Па и}$$

$$P_{\Sigma} = P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Полученная диаграмма стабильности конденсированных фаз системы Si–O–C–(H) представлена на рис. 1 (сплошные линии). Для наглядности и визуализации степени влияния водорода в газовой фазе на положение линий и точек (их смещение), соответствующих моно- и невариантным равновесиям сосуществующих конденсированных фаз, диаграмма Si–O–C–(H) совмещена с диаграммой «идеальной» системы Si–O–C (жирные штриховые



линии), рассчитанной с использованием тех же термодинамических данных [4] (штриховые линии для уравнений (1), (2) и (4), координаты которых смещаются при введении в систему водорода). На рис. 1 сплошные линии соответствуют моновариантному равновесию: 1 — (SiO<sub>2</sub>; C); 2 — (SiO<sub>2</sub>; SiC); 3 — (C; SiC); 4 — (SiO<sub>2</sub>; Si); 5 — (Si; SiC) и 6 — (Si; C). Нонвариантному равновесию отвечают указанные точки (обозначения со штрихом относятся к системе Si–O–C–(H), без штриха — к системе Si–O–C); цифры при точках — их координаты:

Точки нонвариантного равновесия	A; A'	B; B'	B; B'
Сосуществующие компоненты	(SiO <sub>2</sub> ; C; SiC)	(SiO <sub>2</sub> ; SiC; Si)	(SiC; C; Si)

Бивариантное равновесие — области стабильности конденсированных фаз SiO<sub>2</sub>, Si, SiC, C — обозначено соответствующими химическими формулами.

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие водорода в подэлектродных газовых полостях ванны руднотермической электропечи приводит к расширению области термодинамической стабильности кремния и карбида кремния. Это отчетливо проявляется в строении диаграммы на рис. 1: координаты точки B — T = 2096 К и P<sub>SiO</sub>/P<sub>CO</sub> = 1,66; точки B' — T = 2062 К и P<sub>SiO</sub>/P<sub>CO</sub> = 1,95. Существенно различаются и координаты точек A и A'. Координаты точки A соответствуют T = 1790 К и P<sub>SiO</sub>/P<sub>CO</sub> = 0,0056; точки A' — T = 1773 К и P<sub>SiO</sub>/P<sub>CO</sub> = 0,0052.

Таким образом показано, что обнаруживаемое высокое содержание водорода в ферросилиции является следствием значительного парциального давления водорода в подэлектродных полостях, и это непременно нужно учитывать при термодинамическом анализе реакций углеродотермического восстановления кремния из кремнезема. Хотя молекулярный водород и не принимает непосредственного участия в реакциях восстановления, наличие его в системе Si–O–C–(H) смещает границы области термодинамической стабильности конденсированной фазы целевого компонента (кремния) в реальных условиях руднотермической электропечи при выплавке кремния и ферросилиция (или иных кремнистых сплавов) в область более низких температур, что улучшает термодинамические условия их плавки.

Также нужно отметить, что обнаруживаемое на практике высокое содержание водорода в расплаве ферросилиция на выпуске из печи, существенно превышающее его растворимость, определенную в соответствии с законом Сиверта, обуславливает необходимость физико-химического обоснования процесса взаимодействия водорода газовой фазы высокотемпературной подэлектродной полости электродного разряда с расплавом ферросилиция (кремния).

Другой не менее важный эффект, обсуждаемый в настоящей работе, состоит в том, что, как будет показано ниже, весьма существенную роль в процессах электротермического производства кремнистых ферросплавов, основой которых является углеродотермическое восстановление кремния из кремнезема, играет поступающая вместе с шихтовыми материалами влага. В этой части статьи мы вначале рассмотрим термодинамические аспекты влияния паров воды на равновесный состав газовой и конденсированных фаз системы Si–O–C–H<sub>2</sub>O, а затем выскажем наши соображения, касающиеся источников поступления воды в ванну электропечи, причем именно в высокотемпературные (T ≥ 1773 К) зоны восстановительных процессов. Такой порядок изложения представляется нам целесообразным по следующим причинам:

высокое содержание водорода в ферросилиции обусловлено наличием в газовой фазе водорода со значительным парциальным давлением (см. выше);

маловероятно, чтобы весь водород вошел в тяжелыми углеводородами восстановителя (из кокса, углей и др.) несмотря на то, что, по данным Е. М. Тайца [20], его содержание в каменном угле составляет от 3,5 до 6,0 % мас, а в коксе — около 1... 2 % мас;

наиболее вероятным источником воды является влага природных минералов [21] рудной составляющей шихты, а в еще большей мере, влага кокса (мокрого тушения), поровая структура которого по природе своей является фрактальной [22, 23], что и позволяет этому материалу удерживать воду до температуры приблизительно 1773 К и выше. Итак, влага, несомненно, вносится в ванну руднотермической электропечи. Правильным будет вначале выяснить степень ее влияния на восстановительный процесс, а затем, в случае положительного ответа на первый вопрос, рассматривать источники поступления.

В предыдущей публикации [24] нами рассматривались причины непроизводительного расхода восстановителей в ферросплавных процессах. Было показано, что ведущую роль играет окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы печной атмосферы, в частности, при производстве кремнистых сплавов (преимущественно ферросилиция) наличие компонентов-окислителей, таких как пары воды и диоксид углерода. Причем, именно H<sub>2</sub>O<sub>пар</sub> является тем окислительным компонентом газовой фазы, который обеспечивает рециклинг SiO<sub>2</sub> в ванне электропечи и тем самым приводит к непроизводительному расходу углерода восстановителя. Вышесказанное можно подтвердить на примерах схемы, включающей реакции диспропорционирования газообразного монооксида углерода 2SiO<sub>газ</sub> = SiO<sub>2</sub> + Si и окисления образующегося кремния парами воды Si + 2H<sub>2</sub>O = SiO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>, или суммарной реакции SiO<sub>газ</sub> + H<sub>2</sub>O = SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

Отметим, что монооксид углерода также может играть роль окислителя по отношению к SiO<sub>газ</sub>, пос-

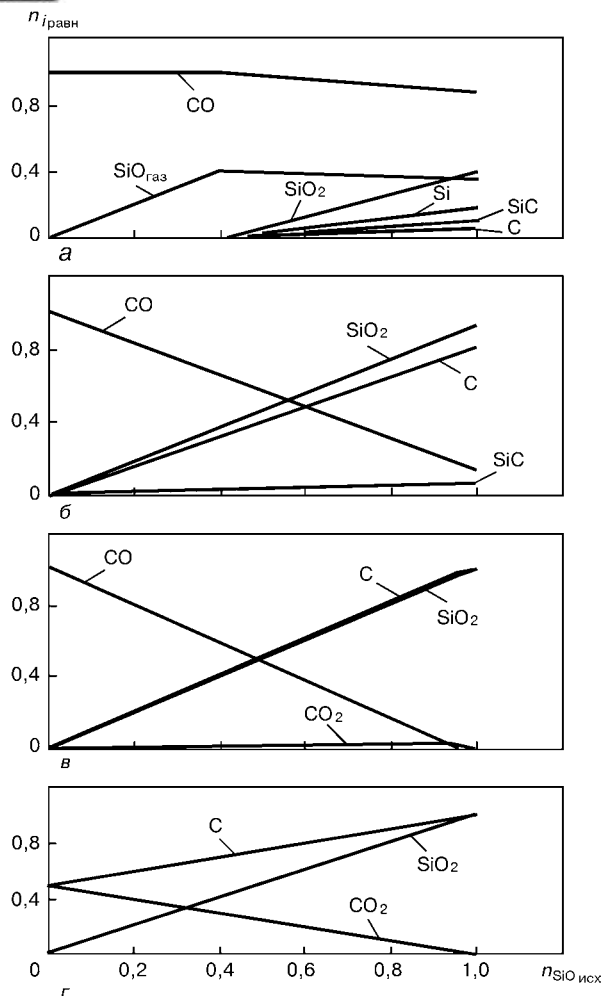
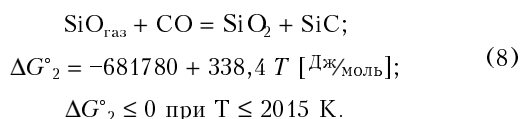
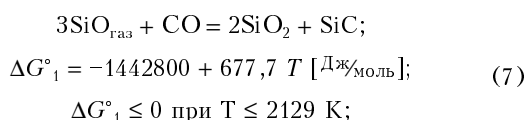
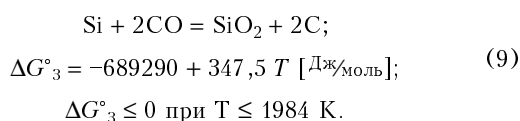


Рис. 2. Компьютерное моделирование стабильности двухкомпонентной газовой фазы при получении ферросилиция (кремнистых сплавов) при различном отношении  $\text{CO}:\text{SiO}_{\text{газ}}$  в исходной смеси: а – 2123; б – 1773; в – 1273; г – 773 К;  $n_{i,\text{равн}}$  – количество молей компонента в равновесии

кольку в условиях руднотермической электропечи реализуются следующие реакции:

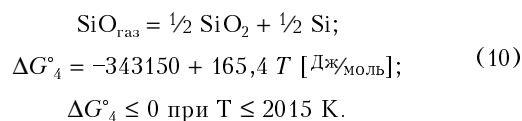


Кроме того, образующийся в результате реакции диспропорционирования газообразного монооксида углерода кремний также может быть окислен монооксидом углерода:



Таким образом, газовая фаза  $\text{CO}-\text{SiO}_{\text{газ}}$ , характерная для процесса получения ферросилиция

(кремнистых сплавов), неустойчива при температурах, меньше, чем 2130 К, за счет протекания реакций (7)–(9), а при  $T < 2075 \text{ К}$  – за счет реакции диспропорционирования:



Отметим, что схема, включающая реакции (7)–(10), не может служить обоснованием необходимости избытка углерода против стехиометрического его содержания при производстве ферросилиция (кремнистых сплавов), как полагают, например, авторы работы [25]. На самом деле, наряду с образованием окисленного компонента  $\text{SiO}_2$  в ходе указанных реакций одновременно образуются и восстановленные компоненты:  $\text{SiC}$  – по (7);  $\text{Si}$  – по (10); свободный углерод – по (8) и (9). Иными словами, баланс углерода и кислорода замкнут, и при повышении температуры в результате переноса с опускающейся шихтой продуктов этих реакций в нижние горизонты ванны направление процессов в соответствии с изменением энергии Гиббса меняется на обратное.

Конечно, нужно также учитывать, что вынос аморфного  $\text{SiO}_2$ , продукта реакций (7)–(10), из ванны печи существенно превышает суммарные потери углерода, полученного в результате реакций (8)–(9) с пылью и  $\text{SiC}$ , продукта реакции (7) – со шлаками. На практике, это всегда учитывается при расчетах шихты [1, 11, 25].

Роль и значение газовой фазы в восстановительных процессах при получении ферросилиция (кремнистых сплавов), и особенно газообразного монооксида кремния, подтверждались многими исследованиями [1–11]. Обстоятельный обзор предлагавшихся термодинамических моделей выполнен нами в работе [12]. Несмотря на несколько различные исходные посылки и различную в деталях интерпретацию результатов все упомянутые работы сходятся в одном – равновесное соотношение  $\text{CO}:\text{SiO}_{\text{газ}}$  во многом определяет ход и итоги восстановления  $\text{SiO}_2$  углеродом. Большая часть рассмотренных в работах [1–11] термодинамических моделей (исключением являются работы [5, 6]) основывается на анализе изменения энергии Гиббса в реакциях, протекающих в системе  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  в стандартных условиях ( $\Delta G^\circ_i$ ), что не всегда достаточно корректно, поскольку необходимо учитывать также массовую долю компонентов в исходной смеси – идея, принадлежавшая еще Дж. В. Гиббсу [26].

В этой связи в настоящей работе нами была исследована стабильность – в смысле возможности реализации реакций (7)–(10) – двухкомпонентной газовой фазы  $\text{CO}-\text{SiO}_{\text{газ}}$  при понижении температуры. Иными словами, смоделированы условия, возникающие при фильтрации газа через слой шихтовых материалов к колошнику руднотермической электропечи.



Расчеты равновесия в газовой фазе CO–SiO<sub>газ</sub> выполнены с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5.0 (ESM Software, Outokumpu, Финляндия), реализующего алгоритм минимизации энергии Гиббса, основное уравнение которого с учетом баланса массы записывается в виде

$$\Phi = \sum_i n_i \left( \mu_i^\circ + RT \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) + \sum_j \lambda_j \left( n_j^\circ - \sum_i \nu_{ij} n_i \right), \quad (11)$$

где  $n_i$  — количество молей  $i$ -го вещества;  $\mu_i^\circ$  — стандартное значение химического потенциала ( $T, P = \text{const}$ );  $n_j^\circ$  — общее количество молей частиц базиса (элементарных химических форм, в нашем случае химических элементов);  $\lambda_j$  — множители Лагранжа;  $\nu_{ij}$  — стехиометрический коэффициент для  $j$ -й частицы базиса в  $i$ -й реакции и новых термодинамических данных [4].

На рис. 2 приведены данные только о тех веществах, количество молей которых в равновесии  $n_i \geq 0,01$ . Состав газовой фазы представлен количеством молей  $n_i$  компонентов, а не парциальным давлением, с тем, чтобы легче можно было отслеживать его изменение. Так, в расчетах принимали  $n_{\text{CO}} = 1$  моль и варьировали  $n_{\text{SiO}}$  в пределах 0... 1 моль, а отклонение от состава исходной смеси интерпретировалось, например, как результат протекания химических реакций (7)–(10).

На основе анализа полученных данных можно сделать следующие выводы. При температуре 2123 К (рис. 2, а), когда в соответствии с уравнениями для стандартной энергии Гиббса реакций (7)–(10) состав газовой фазы CO–SiO<sub>газ</sub> не должен претерпевать изменений по сравнению с исходной смесью, система остается стабильной только при  $n_{\text{SiO}} \leq 0,4$  моль. Дальнейшее увеличение  $n_{\text{SiO}}$  в исходной смеси приводит к изменению равновесного состава, причем реализуются не только высокотемпературные реакции  $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (7) (появление конденсированного SiC) и  $\text{SiO}_{\text{газ}} = 1/2 \text{SiO}_2 + 1/2 \text{Si}$  (10) (наличие конденсированного Si, опережающего рост количества SiO<sub>2</sub>), но и низкотемпературные  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$  (8) и  $\text{Si} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$  (9), приводящие к образованию свободного углерода. Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что в термодинамических исследованиях недостаточно опираться только на данные о стандартной энергии Гиббса химических реакций, но нужно также учитывать количество веществ, составляющих исходную систему. Иными словами, определенные из констант равновесия по второму или третьему закону термодинамики  $\Delta G_T^\circ$  для индивидуальных химических реакций характеризуют весьма специфические стандартные условия их протекания. Вычисления для сколько-нибудь реальной системы требуют иного подхода, например использования метода термодинамических потенциалов Гиббса [26], который сводится в конечном счете к минимизации подходящей (в зависимости от термо-

динамических условий сопряжения системы с окружением) характеристической (производящей) функции. Для условий  $T, P = \text{const}$  — это уравнение (11). Мы не рассматривали здесь теорию химического сродства [27, 28], позволяющую учесть производство энтропии в системе с химическими реакциями и рассматривать химические процессы как неравновесные. Результаты настоящей работы получены целиком и полностью в рамках равновесной термодинамики.

При понижении температуры газовой фазы CO–SiO<sub>газ</sub> (рис 2, б–з) наблюдается как количественные (изменение количества молей сосуществующих фаз), так и качественные (редукция числа сосуществующих химических веществ, особенно конденсированных фаз) изменения равновесной системы. Так, при 1773 К (рис. 2, б) практически полностью исчезает кремний, резко возрастает содержание SiO<sub>2</sub> и углерода, на треть снижается содержание SiC; в газовой фазе не наблюдается монооксид кремния SiO<sub>газ</sub> во всем интервале изменения его содержания в исходной смеси. Он полностью расходуется по реакциям  $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (7) и  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$  (8) (что проявляется в снижении количества молей CO по сравнению с исходной смесью), а также частично — по реакции диспропорционирования  $\text{SiO}_{\text{газ}} = 1/2 \text{SiO}_2 + 1/2 \text{Si}$  (10), где некоторое количество (хотя и малое, ввиду развития реакции (9)  $\text{Si} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$ ) свободного кремния еще присутствует. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту окислительного потенциала газовой фазы. Уже при 1273 К (рис. 2, в) начинает появляться равновесный CO<sub>2</sub>, а конденсированные фазы представлены только углеродом и SiO<sub>2</sub>.

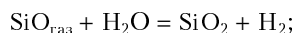
При 773 К (рис. 2, з) газовая равновесная фаза редуцирует к однокомпонентной и состоит лишь из CO<sub>2</sub>, а конденсированные фазы представлены только SiO<sub>2</sub> и углеродом. В случае  $n_{\text{SiO}} = 0$  состав равновесной газовой фазы полностью контролируется реакцией

$$\begin{aligned} \text{CO} &= 1/2 \text{CO}_2 + 1/2\text{C}; \\ \Delta G_{12}^\circ &= -84480 + 86,9 T \text{ [Дж/моль]}; \\ \Delta G_T^\circ &\leq 0 \text{ при } T \leq 972 \text{ К}, \end{aligned}$$

а при добавлении в исходную смесь монооксида кремния также реакцией  $\text{SiO} + 1/2 \text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + 1/2 \text{C}$ . Полученные при такой относительно низкой температуре данные следует рассматривать с учетом кинетических факторов, поскольку достижение системой термодинамического равновесия может потребовать значительного времени.

Равновесие в расширенной системе SiO–CO–H<sub>2</sub>O изучали при соотношении CO: SiO = 1 (что соответствует условиям формирования расплава ферроспелиты в руднотермических электропечах в соответствующих температурных условиях —  $T \geq 2123$  К), варьируя количество H<sub>2</sub>O в исходной смеси в интервале 0... 1 моль (рис. 3). Разумеется, верхняя граница интервала изменения H<sub>2</sub>O кажется чрез-

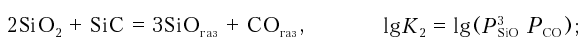
мерно завышенной. Это сделано для того, чтобы отследить изменения, происходящие при введении в исходную смесь SiO–CO влаги. При  $T = 2123 \text{ K}$  (рис. 3, а) наблюдается заметный рост содержания CO в равновесной газовой фазе, что является результатом подавления реакций  $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (7) и  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$  (8) конкурирующим процессом



$$\Delta G^\circ_{12} = -546460 + 195,4 T [\text{Дж/моль}]; \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ_{12} \leq 0 \text{ при } T \leq 2797 \text{ K.}$$

Та же реакция приводит к значительному увеличению содержания  $\text{SiO}_2$  в равновесной системе, а также кремния, карбида кремния и углерода (ср. с рис. 2, а). Это результат наличия водорода в равновесной газовой фазе, образующегося по реакции (12) и расширяющего области стабильности Si и SiC (см. рис. 1). Существенно снижается содержание  $\text{SiO}_{\text{газ}}$ , причем зависимость приобретает экстремальный характер с максимумом, соответствующим  $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,21$  моль. Пары воды в равновесной системе появляются при  $n_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0,91$  моль. Таким образом, возникает ситуация, которая, на первый взгляд, может показаться парадоксальной: наличие в системе окислителя (паров воды) влечет за собой повышение содержания восстановленного компонента — кремния. На самом же деле, если обратить внимание на то, что влага, вносимая в систему на стадии приготовления исходной смеси, полностью расходуется по реакции  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$  (12), а образующийся водород сдвигает равновесие реакций (1), (2) и (4)



таким образом, что границы областей стабильности Si и SiC в расширенной системе Si–O–C–(H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>), как это было показано выше, смещаются в направлении более низких температур, по сравнению с системой Si–O–C, ситуация выглядит вполне естественно.

Еще один важный момент, непосредственно связанный с непроизводительным расходом углерода (избытком восстановителя против стехиометрического при производстве ферросилиция), в свете полученных результатов выглядит следующим образом. В практике производства кремнистых сплавов (кремния кристаллического, ферросилиция, ферросиликохрома и др.) расчет необходимого количества углерода восстановителя основан на составлении материальных балансов плавки. При этом учитываются следующие статьи расхода: на восстановление кремния из кремнезема (кварцита, золы коксика) по стехиометрической реакции  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ ; на реакции образования монооксида кремния с потерей части  $\text{SiO}_{\text{газ}}$  вместе с колошниковым газом; на реакции восстановления примес-

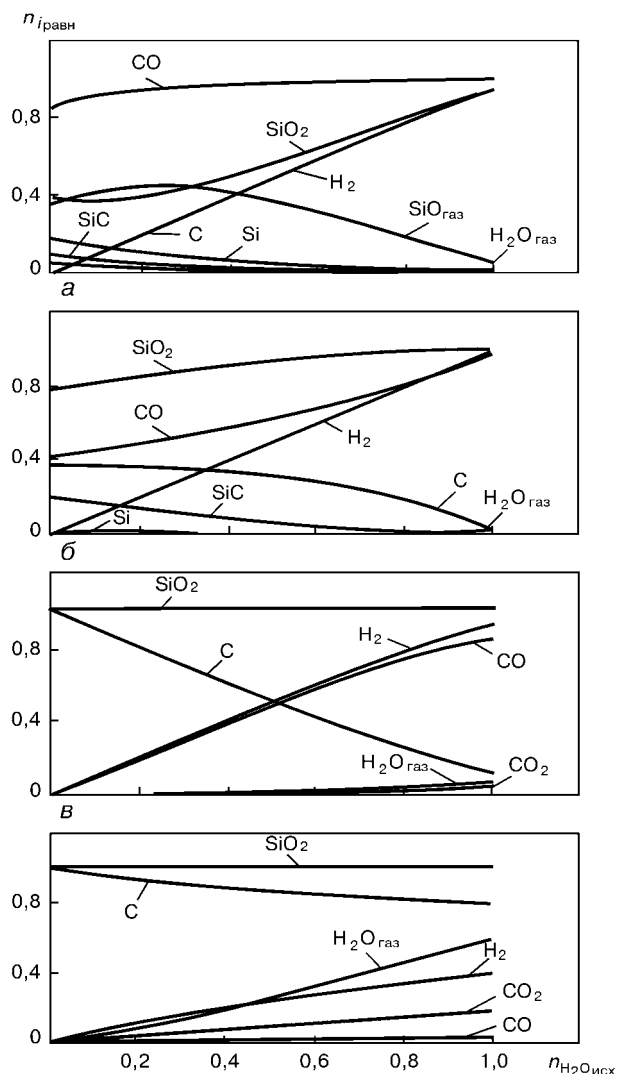


Рис. 3. Компьютерное моделирование стабильности газовой фазы системы CO–SiO<sub>газ</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>газ</sub> в зависимости от содержания H<sub>2</sub>O в исходной смеси при отношении CO:SiO<sub>газ</sub> = 1: а – з – см. рис. 2

ных металлов (алюминия, кальция, бария и др.) при переходе их в ферросилиций; на окисление углерода восстановителя на колошнике (угар); потери незначительной части SiC с печными шлаками, содержащими от 10 до 25 % мас SiC; потери незначительной части сплава в виде корольков ферросилиция со шлаком. Полагают при этом, что влага, вносимая в печь шихтовыми материалами, испаряется на колошнике (или в верхних горизонтах электропечи), а избыток восстановленного кремния (в сравнении с термодинамическими расчетами по той или иной модели) относят либо за счет неравновесности системы, либо исправляют, скорректировав активность кремния в сплаве. Отличительной чертой предлагаемой нами модели в аспекте обсуждаемого эффекта является учет влияния водорода газовой фазы на равновесие процесса углеродотермического восстановления кремния из кремнезема при производстве кремнистых сплавов. Причем неважно (это следует из результатов исследования систем Si–O–C–(H), изложенных в работе [12], а также выше в настоящей работе, и Si–O–C–(H<sub>2</sub>O) (рис. 3, а)) вносится ли водород в газовую среду в молекулярной форме

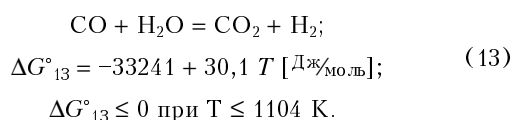




в составе углеводородов или образуется в высоко-температурных зонах при взаимодействии влаги шихты с монооксидом кремния, например по реакции (12):  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ . С другой стороны, для интерпретации и объяснения механизма возникновения эффекта «избытка восстановителя» именно реакция (12) является определяющей — на восстановление  $\text{SiO}_2$ , образующегося от окисления монооксида кремния  $\text{SiO}_{\text{газ}}$  парами воды, требуется дополнительное количество углерода, которое, в известном смысле, можно считать непродизводительным (см. работу [24]).

Понижение температуры в системе  $\text{SiO}-\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  приводит, так же как и в системе  $\text{SiO}-\text{CO}$ , к редукции количества сосуществующих химических веществ, сопровождающейся изменением количества сохранившихся соединений. Так, при 1773 К (рис. 3, б) практически полностью исчезает  $\text{SiO}_{\text{газ}}$  как за счет протекания реакций  $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (7) и  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$  (8), так и за счет получающей все большее развитие (по мере роста  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси) реакции  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$  (12). Причем, реакция (8) превалирует над (7), что имеет свое отражение в существенно опережающем росте содержания углерода, по сравнению со средой  $\text{SiC}$ , хотя содержание последней также увеличивается при понижении температуры от 2123 до 1723 К. Заметно возрастает содержание  $\text{SiO}_2$ , что отражает эффект совместного действия процессов, описываемых реакциями  $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (7),  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$  (8) и  $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$  (12). Содержание  $\text{CO}$  газовой фазы ниже, чем при 2123 К, но увеличивается по мере роста  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси, причем так же, как при 2123 К, до уровня 1 моль за счет подавления реакций (7) и (8) реакцией (12).

При 1273 К пары воды в равновесной системе появляются уже при  $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,4$  моля в исходной смеси,  $\text{CO}_2$  — при  $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,6$  моля, что является результатом получающей развитие реакции водяного газа:



Причем, реакция (13) по условиям температурной зависимости  $\Delta G^\circ_{13}$  реализуется, как и следовало ожидать, при значительном избытке  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси. Резкое снижение содержания углерода указывает на возможность его окисления парами воды:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$  или (что менее вероятно при этой температуре)  $1/2 \text{C} + \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Количество  $\text{SiO}_2$ , достигнув уровня  $n_{\text{SiO}} = 1$  моль, даже при  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$  не изменяется с увеличением  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ .

При температуре 773 К наблюдается наличие водяного пара (начиная с  $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,005$  моль в исходной смеси его количество возрастает до 0,6 моль при  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  моль в исходной смеси). При этом резко снижается содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в газовой

фазе; содержание  $\text{CO}_2$  возрастает, по-видимому, в результате реакции  $\text{CO} = 1/2 \text{CO}_2 + 1/2 \text{C}$ , о чем свидетельствует уменьшение по сравнению с  $T = 1273 \text{ К}$  содержания углерода в равновесной системе, несмотря на более интенсивное протекание реакции  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$  (возможно, и  $1/2 \text{C} + \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Обращает на себя внимание и чрезвычайно низкое содержание  $\text{CO}$  в термодинамически равновесной системе (0,01... 0,03 моль). Здесь так же, как и для системы  $\text{CO}-\text{SiO}$ , результаты должны рассматриваться и в кинетическом аспекте достижения системной равновесия.

Обсудим теперь возможные источники поступления влаги в реакционные зоны печи. Фактически все шихтовые материалы, используемые при выплавке ферросилиция (кварцит, железная стружка, коксик), являются источниками поступления влаги в ванну руднотермической электропечи. В кварците влага может содержаться как в микротрещинах, так и в газожидкостных (флюидных) включениях. Последние содержат летучие компоненты (прежде всего воду), участвующие в магматических процессах как в виде растворенных в расплаве веществ, так и в виде самостоятельной флюидной фазы. Флюидные включения обычно многофазны. Их основные компоненты следующие: вода; соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ); карбонаты и сульфаты железа и магния — в меньших количествах); газы (преимущественно  $\text{CO}_2$ , который может присутствовать в виде жидкости; кроме того, в подчиненных количествах  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Ar}$  и др.) Газо-жидкостные включения при комнатной температуре подразделяются на однофазные, которые содержат только газ или только жидкость, двухфазные (во включении присутствуют газ и жидкость), трехфазные, состоящие из двух газов и жидкости или из двух жидкостей и газа, многофазные (включения с дочерними фазами), содержащие газ, жидкость и дочерние минералы. Содержание воды в кварцитах может достигать 0,5 % (характерное значение составляет приблизительно 0,3 %). Вода, связанная в кварцитах, приводит к термическому растрескиванию последних. Такие кварциты не используются в руднотермических процессах, поскольку растрескивание кварцита на колошнике или на небольшой глубине ванны приводит к образованию большого количества мелочи и, в результате, к снижению газопроницаемости столба шихты и нарушению хода электропечи.

Влага железной стружки (гидрооксиды железа большей частью как продукты атмосферной коррозии) также, по-видимому, не может сыграть сколько-нибудь существенной роли, поскольку количество ее незначительно, а кроме того, термическая стойкость гидрооксидов железа совершенно недостаточна для того, чтобы доставить влагу в высокотемпературные зоны ванны.

Наиболее вероятным источником поступления влаги может служить углеродистый восстановитель, в частности коксик. В пользу такого заклю-



чения можно привести следующие аргументы. Так, по данным исследований, проведенных зарубежными учеными, сеть пор (диаметр наименьших из которых составляет около 2 нм) в углях и коксе, используемых в качестве восстановителей в ферросплавных процессах, имеет фрактальную структуру с фрактальной размерностью  $D_c \cong 3$ . Образцы для исследований получали при обработке каменного угля при 1023 К водой. По оценкам зарубежных исследователей, поверхность поровой структуры составляет не менее 1000 м<sup>2</sup>/г. Влага, адсорбированная на ней, связана с поверхностью материала наведенными дипольным моментом молекул воды ван-дер-ваальсовыми силами с энергией связи, равноценной энергии идеального газа при давлении 2000 МПа. Эта оценка энергии адсорбции хорошо совпадает с данными работы [21], где для воды мономолекулярной адсорбции приводятся значения энергии 40...120 кДж/моль, а для воды полимолекулярной адсорбции — менее 40 кДж/моль. Для термической активации десорбции и испарения воды при таких значениях энергии адсорбции в соответствии с правилом Трутона  $\Delta H_{\text{пар}} = 10,4 RT$  [29] требуется температура до 1850 К.

Фрактальная размерность сети пор угля  $D_p = 2,8...3,0$ , обработанного азотом и водяным паром при высокой температуре, была выявлена по характеру малуглового рассеяния рентгеновских лучей на образце по его способности поглощать азот, а также с помощью сканирующего туннельного микроскопа. При окислении водяным паром разрушались стенки между микроскопическими полостями и возникала хаотическая система взаимосвязанных каналов с диаметрами от 1,5...2,0 до 300...340 нм. Общая пористость исследованных образцов составляла 0,3...0,6, что соответствует пористости большинства углеродистых восстановителей. При указанных параметрах и площади 0,38 нм<sup>2</sup>, приходящейся на одну молекулу воды, на поверхности нанопор может адсорбироваться до 7 % влаги, которая не определяется техническим анализом углеродистого восстановителя по причинам, рассмотренным выше.

Движение молекул воды в каналах нанопористой структуры углеродистого восстановителя уже нельзя рассматривать как движение газа в приближении сплошной среды. Е. В. Калашников и Б. З. Певзнер [30] предложили рассматривать такое движение как дислокационно-динамическую диффузию в модели Френкеля-Канторовой, учитывающую локальное сохранение импульса при взаимодействии с периодическим потенциальным полем, создаваемым атомами, формирующими стенки канала. Помимо модуля сдвига материала, формирующего канал, в рамках предложенной модели энергия активации диффузии зависит от поляризуемости молекул (частиц) диффузанта. Поскольку поляризуемость атома инертного газа на порядок ниже поляризуемости дипольных молекул воды, диэлектрическая проницаемость которой в тонких пленках к тому же значительно снижается (с 81 в

объеме до 3...40 нм в тонких пленках, причем в пленках толщиной 0,5...0,6 нм значения диэлектрической проницаемости не превышают 3–4 [21]), заметный массоперенос, связанный с преодолением активационного барьера высотой 1,25 эВ (120 кДж/моль) при каждом единичном диффузионном смещении, будет наблюдаться по достижении температуры, составляющей не менее 1390 К. В условиях двумерной диффузии на поверхности пор время, необходимое для удаления влаги из материала, значительно превысит время пребывания восстановителя в ванне электропечи.

Массоперенос влаги по каналам микрометрового размера также затруднен ввиду повышения вязкости связанной воды в 1,1 раза в пленках толщиной 200...300 нм и в 1,6 раз — в пленках толщиной 10 нм [21].

Иными словами, углеродистый восстановитель служит не только поставщиком влаги в руднотермическую печь, но является еще и средством транспорта ее в реакционную зону. По мере расходования кусочков кокса на восстановительные процессы содержащаяся в них связанная вода высвобождается и принимает самое активное участие, как это показано выше, в физико-химических процессах высокотемпературных реакционных зон электропечи.

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. — М.: СП «Интермет-Инжиниринг», 1999. — 764 с.
2. Рябчиков И. С. Термодинамическое исследование системы Si—O—C при высоких температурах // Изв. АН СССР. Металлы. — 1966. — № 2. — С. 11–19.
3. Толстоузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. — М.: Металлургия, 1992. — 238 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справоч. изд. в 4 т., 8 кн. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. / Под ред. В. П. Глушко. — Т. 2, кн. 2. — М.: Наука, 1979. — 344 с.
5. Миндин В. Ю., Мазмишвили С. М. Термодинамический анализ взаимодействия в системе двуокись кремния—углерод // Журн. приклад. химии. — 1984. — № 5. — С. 1204–1206.
6. Hatchison S. G., Richardson L. S., Wal C. M. Carbothermic Reduction of Silicon Dioxide: A Thermodynamic Investigation // Metallurgical Transactions. — 1988. — V. 198 — P. 249–253.
7. Куликов И. С. Термодинамическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 576 с.
8. Бердников В. И. Применение балансового термодинамического анализа к исследованию механизма восстановления кремния в ферросплавной печи // Сталь. — 1991. — № 2. — С. 42–45.
9. Пономаренко Ю. Г. Расчеты к модели углеродотермического восстановления кремния в электропечи // Там же. — № 4. — С. 35–37.
10. Якушев Н. Ф., Галевский Г. В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния и алюминия. — Новокузнецк: Сибир. ГПУ, 1995. — 250 с.
11. Щедровицкий Я. С. Высококремнистые ферросплавы. — Свердловск: Металлургиздат. Свердлов. отд-ние, 1961. — 254 с.
12. Влияние водорода печной газовой фазы на термодинамическую стабильность компонентов конденсированной фазы в системе Si—O—C—(H) / М. И. Гасик, М. М. Гасик, В. Л. Зубов, О. И. Поляков // Сталь. — 2002. — № 12. — С. 30–35.
13. Костина Т. Б., Баум Б. А. Растворимость водорода в жидких сплавах железа с кремнием // Журн. физ. химии. — 1971. — Т. XLV, вып. 4. — С. 813–815.
14. Klean O. S., Engh T. A. Dissolved impurities in FeSi development of a filter sampler // INFACON-7. — Trondheim, Norway, 1995. — P. 441–516.



15. Гельд П. В., Явойский В. И. Изучение причин растворения газов в ферросплавах. — Свердловск: УПИ, 1950. — 138 с.
16. Личман В. С., Кравченко В. А., Серебрянников А. А. Улучшение качества 75%-ного ферросилиция машинной разливки // Сталь. — 1970. — № 4. — С. 322.
17. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке / Отв. ред. Б. Е. Патон. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.
18. Houden D., Milner D. Hydrogen absorption in arc melting // British Welding. — 1963. — 10, N 6. — P. 304–316.
19. Гельд П. В., Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. — Ч. I. — Свердловск: Металлургиздат, 1950. — 516 с.
20. Тайц Е. М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса. — М.: Металлургиздат, 1961. — 300 с.
21. Королев В. А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросов. образоват. журн. — 1996. — № 9. — С. 79–85.
22. Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 528 с.
23. Vale H. D., Smith P. W. Small-angle x-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties // Phys. Rev. Lett. — 1984. — V. 53. — P. 596–599.
24. Гасик М. И., Зубов В. Л., Поляков О. И. Проблема неразрывного использования восстановителей при выплавке ферросплавов // Сталь. — 2002. — № 3. — С. 81–84.
25. Толстогузов Н. В., Елкин К. С., Толстогузов В. Н. Исследование закономерностей расхода углерода при плавке сплавов кремния // Там же. — 1995. — № 10. — С. 40–42.
26. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. — М.: Наука, 1982. — 584 с.
27. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория родства (книга принципов) / Под ред. В. М. Глазова. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
28. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика: — М.: Мир, 2002. — 461 с.
29. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — 929 с.
30. Калашиников Е. В., Певзнер Б. З. Движение атома гелия по каналу соразмерного диаметра в рамках модели Френкеля-Канторовой // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44, вып. 2. — С. 283–288.

Национальная металлургическая академия Украины,  
Днепропетровск  
Поступила 28.03.2003

## МАРОЧНИК СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ. — М.: Машиностроение, 2001. — 784 с.

Вышел в свет новый «Марочник сталей и сплавов», который содержит около 600 марок сталей и сплавов черных металлов.

Добавлены сведения более чем о 100 марках сталей и сплавов, не вошедших в первое издание. Для каждой марки указаны назначение, химический состав, механические свойства в зависимости от состояния поставки, температуры, режимов термообработки, поперечного сечения заготовок, места и направления вырезки образца, описан комплекс технологических свойств.

В новом издании существенно расширены разделы, посвященные конструкционным, высоколегированным, инструментальным и литейным сталям, введены новые разделы «Транспортные стали», «Строительные стали».

Наряду с системой маркировки сталей по евро нормам и национальным стандартам приведено расширенное описание современных методов маркировки сталей. Впервые представлены сведения о маркировке в европейских странах: Германии, Франции, Италии, Швеции.

В приложениях к Марочнику приведены: физические свойства; полисы прокаливаемости различных материалов (в новом Марочнике значительно увеличено количество рисунков); механические свойства в зависимости от температур отпуска, испытания, ковочных температур; жаропрочные свойства; марки, характеристики и области применения электротехнических, транспортных и строительных сталей; три новые таблицы: модуль упругости при сдвиге кручением, сравнительная шкала температур, соответствие российских и зарубежных стандартов; таблица перевода твердостей по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу и Шору; соответствие различных шкал температур.

Значительно пополнился перечень зарубежных сталей, близких по химсоставу к российским, обновлены используемые ГОСТы, ТУ, добавлены новые издания в список литературы.

В соответствии с замечаниями и предложениями специалистов редакция изменила порядок расположения материала, сделав его максимально удобным для пользователей.

*Приобрести «Марочник сталей и сплавов» можно непосредственно в издательстве «Машиностроение», прислав заявку в отдел реализации:*

*факс (095) 269-48-97 (работает круглосуточно); e-mail: realiz@mashin.ru;  
почтовый адрес 107076, Москва, Стромынский пер., 4, ФГУП Издательство «Машиностроение».*

