

Э. Н. СУЛЕЙМЕНОВ

## ДЕСТРУКЦИЯ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ КОМПОНЕНТАМИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Исследование принципов формирования микроструктуры оксидных расплавов до настоящего времени остается актуальной фундаментальной задачей, которая непосредственно связана с разработкой технологий получения металлов из руд. Это обусловлено тем, что по мере изменения минерально-сырьевой базы металлургической промышленности в сторону усложнения и снижения содержания основных компонентов будет возникать необходимость в совершенствовании пирометаллургических процессов. Кроме того, исследования расплавов актуальны и для естественно-научных дисциплин, поскольку до сих пор не разработана общая теория жидких систем и в научной литературе бытует разнообразие теоретических воззрений на природу жидкости. Например, в [1] показано, что из всех типов жидкостей только неорганические водные растворы и оксидные расплавы являются электролитами. Т.е. микроструктура этих жидкостей формируется по принципу самопроизвольной электролитической диссоциации (по схеме Аррениуса). Нами в предшествующих публикациях были приведены данные экспериментов, выполненных с целью обоснования молекулярной природы оксидных расплавов [2–5 и др.]. И хотя весь комплекс экспериментальных данных давал возможность делать достаточно обоснованные выводы, мы продолжили работу в этом направлении, исследуя взаимодействие газовой фазы с оксидным расплавом. Из большого количества публикаций, посвященных взаимодействию оксидов с различными газами, привлекает внимание работа [6], где с помощью масс-спектрометрии ионно-резонансного типа было показано, что максимальное давление кислорода над фаялитом почти в сто раз выше, чем над  $F_3O_4$ . Аналогичные результаты были получены в [7], причем с увеличением числа компонентов в системе давление кислорода значительно возрастало. Очевидно, что структура оксидов и, в частности, оксидных расплавов в научно-технической литературе проанализирована недостаточно полно. По литературным данным, можно предположить, что часть кислорода в твердых оксидах и в расплаве окси-

дов не связана в жесткую конструкцию с оксидами металлов и оксидами других элементов (если принять априори молекулярное строение расплавов). Поэтому нами исследовалась система газ-твердое-расплав в условиях воздействия нестационарного электрического тока.

Ранее нами была установлена аномально высокая скорость движения графитового диска по поверхности расплава под влиянием электрического тока [8], при этом отмечено значительное увеличение электропроводности расплава в момент подачи напряжения на электроды (методика экспериментов заимствована в работе З. Т. Шаукенбаевой). Анализ токовых характеристик показал, что это увеличение обусловлено отрывом частицы от расплава при начале движения. Кроме того, на увеличение силы тока в момент подачи напряжения на электроды влияет и химическая реакция компонентов газовой фазы с расплавом. Поскольку фазовые переходы в расплаве и химические процессы приводят к увеличению электропроводности расплава [8], мы провели исследование взаимодействия между компонентами газовой фазы и оксидным расплавом.

Эксперименты проводились по следующей методике. На рисунке приведена схема установки для проведения этих исследований. Циркулирующий в системе газ на выходе из реакционной зоны охлаждался с помощью кессонов.



- 1 – алундовая лодочка; 2 – нагревательные элементы;
- 3 – баллон с газом; 4 – газометр; 5 – прецизионный моновакуумметр; 6 – вакуум-насос; 7 – резиновая компенсационная емкость; 8 – циркуляционный насос;
- 9 – контроль температуры; 10 – источник постоянного тока; 11 – амперметр; 12 – вольтметр;
- 13 – газоанализатор ВТИ-2

Исследуемый шлак помещался в алундовую лодочку (1), с торцов лодочки в шлак вводились молибденовые или платиновые электроды, на которые подавался ток от селенового выпрямителя (10). Лодочка подвешивалась на алундовый чехол термпары, запись температуры велась потенциометром (9). Вся измерительная ячейка помещалась в алундовую трубу, где создавалась газовая атмосфера необходимого состава с помощью баллонов с газом (3), газометра (4) и вакуум-насоса (6). Равновесие между жидким шлаком и газовой фазой достигалось по данным электроизмерений за 20–30 мин работы циркуляционного насоса (8), включенного последовательно с компенсационной емкостью (резиновой сферой). Сила тока, проходящего через шлак, регистрировалась магнитоэлектрическим миллиамперметром высокой чувствительности, напряжение на электродах измерялось ламповым вольтметром, давление в системе прецизионным моновакууметром. Анализ газа проводился объемным методом (газоанализатор ВТИ-2).

Эксперименты проводились с синтетическим шлаком состава, %:  $\text{SiO}_2$  38,70;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10,38;  $\text{Fe}_{\text{ок.общ.}}$  35,92;  $\text{CaO}$  14,55; невязка анализа +1,65 при температуре  $1250^\circ\text{C}$ , температура плавления шлака  $1220^\circ\text{C}$ .

Было показано, что в момент подачи напряжения на электроды происходила химическая реакция между компонентами газовой фазы и составляющими оксидного расплава. Однако оценить результаты реакции после одноразового включения напряжения было методически очень сложно. Поэтому мы стали прокачивать газ над расплавом и подавать напряжение на электроды следующими один за другим циклами, что привело к тому, что оксидный расплав претерпевал структурные изменения вплоть до потери плавкости при температуре эксперимента. Установлено, что промотирование реакции происходит, в частности, из-за пульсации тока. Основной характеристикой реакции в наших условиях было изменение силы тока, проходящего через расплав. Ниже даны примеры этих изменений (следует отметить, что рабочая величина силы тока, проходящего через расплав 150 мА, ток импульсный, меандр, частота 50 Гц).

Как видно из табл. 1, при газовой фазе, состоящей из оксида углерода (CO) на 100%, величина тока после включения в течение 15 сек после первой прокачки газа (30 мин) остается довольно стабильной. По мере увеличения количества циклов прокачки величина тока может изменяться довольно значительно. По мере увеличения

Таблица 1. Сила тока, проходящего через расплав  
(газовая фаза CO 100%, система промыта 3 раза,  $V_{\text{заданное}} = 75 \text{ В}$ )

Характеристики тока по времени	Время циркуляции газа, мин				
	30	5	10	15	20
$I_{\text{старт}}$ , мА	400	365	375	360	365
$I_{5 \text{ сек}}$ , мА	400	310	310	355	300
$I_{10 \text{ сек}}$ , мА	350	325	265	240	250
$I_{15 \text{ сек}}$ , мА	400	340	275	250	225
V, вольт при включении тока	68,7	68,8	67,1	61,3	68,0

В системе циркуляции после опыта  $\text{O}_2$  нет. Вакуум в системе после опыта ~ 38 мм рт. ст.

времени циркуляции газа над расплавом в последующих циклах прокачки наблюдается тенденция к снижению силы тока с 350 до 250 (10 сек) и с 400 до 225 (15 сек). Отмечено падение напряжения, которое подается на электроды, до 61,3 В. Падение напряжения, вероятно, вызвано затратой большого количества энергии на разрыв связи C-O. Очевидно, что в условиях данного эксперимента оксид углерода выступает в качестве

окисляющего агента с выделением элементарного углерода. Эти данные противоречат существующим точкам зрения на оксид углерода, как на газ – восстановитель оксидов металлов. В научно-технической литературе нами не обнаружены результаты, аналогичные указанным выше.

При соотношении в газовой фазе  $\text{CO}/\text{CO}_2=1:1$  показания тока более стабильны, хотя величина тока, в общем, несколько меньше (табл. 2).

Таблица 2. Сила тока, проходящего через расплав  
(газовая фаза CO/CO<sub>2</sub> = 1:1, система промыта 3 раза, V<sub>заданное</sub> = 75 В)

Характеристики тока по времени	Время циркуляции газа, мин				
	30	5	10	15	20
I <sub>старт</sub> , mA	475	475	450	450	475
I <sub>5 сек</sub> , mA	350	300	300	300	325
I <sub>10 сек</sub> , mA	325	300	300	300	300
I <sub>15 сек</sub> , mA	290	300	300	275	275
I <sub>20 сек</sub> , mA	325	325	300	275	300
V, вольт при включении тока	67,3	67,2	73,2	67,0	67,2

После опыта в системе циркуляции O<sub>2</sub> 1%. Вакуум в системе после опыта ~ 23 мм рт. ст. Величина падения напряжения аналогична данным табл. 1.

В табл. 3 приведены данные по изменению силы тока при взаимодействии расплава с газом состава CO<sub>2</sub>:CO:Ar=0,5:0,25:0,25. Как видно из таблицы 3, величина стартового тока значительно выросла и меняется от 1050 до 600 mA в зависимости от циклов прокачки. Также на значительную величину изменился ток после первого цикла прокачки (30 мин) в течение 20 сек от 1050 до 600 mA. Для всех циклов прокачки характерна большая разница стартовых токов и токов через 20 сек после подачи напряжения на электроды: для 30 мин – 450, для 5 мин – 450, 10 мин – 300, для 15 мин – 200 и для 20 мин – 150 mA. Падение напряжения было незначительными, составило 1,7–2, 2 вольта. Очевидной была высокая эффективность реакции компонентов газовой фазы с оксидным расплавом: вакуум в системе циркуляции после опыта был настолько высок (более 60 мм рт. ст.), что не было возможности произвести анализ газовой фазы. Следует отметить, что

в ряде экспериментов по показаниям газометра расплав весом около 25 г мог поглощать от 800 до 1200 мл газа. В системе циркуляции в некоторых опытах резиновая компенсационная емкость сплющивалась до предела. Поглощение такого объема газа свидетельствует о внедрении атомов кислорода в структуру молекулярных соединений, которые присутствуют в конденсированной системе, под действием нестационарного электрического тока. Такие данные также не были обнаружены нами в научно-технической литературе. В данном опыте (табл. 3) наблюдался не только высокий вакуум в системе циркуляции, но и самый высокий ток, который был зафиксирован для измерительных ячеек с лодочками подольского завода огнеупоров (в таких экспериментах имело значение даже качество изготовления алундовых лодочек, не говоря уже о других факторах). Необходимо отметить, что качество поверхности огнеупорных изделий напрямую влияет на кристаллизацию оксидного расплава после обработки нестационарными воздействиями и может приводить иногда к неверным выводам о причинах изменения структуры затвердевших оксидов.

Таблица 3. Сила тока, проходящего через расплав  
(газовая фаза CO<sub>2</sub>:CO:Ar = 0,50:0,25:0,25; система промыта 3 раза, V<sub>заданное</sub> = 75 В)

Характеристики тока по времени	Время циркуляции газа, мин				
	30	5	10	15	20
I <sub>старт</sub> , mA	1050	850	700	600	600
I <sub>5 сек</sub> , mA	800	450	450	450	450
I <sub>10 сек</sub> , mA	800	500	450	450	500
I <sub>15 сек</sub> , mA	750	400	400	400	400
I <sub>20 сек</sub> , mA	600	400	400	400	450
V, вольт при включении тока	72,7	73,2	72,8	72,1	73,3

Примечание: анализа газа не удалось провести из-за высокого вакуума в системе (>60 мм рт. ст.).

В табл. 4 приведены данные по силе тока для систем с газовой фазой на 100% состоящей из диоксида углерода (100% CO<sub>2</sub>). Очевидно, что наличие газа с высокой окисляющей способностью значительно сказывается на величине электрического

тока, проходящего через расплав. Как видно из данных таблицы, показания силы тока не характерны для систем с другим составом газовой фазы. Газ прореагировал с расплавом с поглощением 1200 см<sup>3</sup> объема газа при навеске 25, 49 г шлака.

Таблица 4. Сила тока, проходящего через расплав  
(газовая фаза CO<sub>2</sub>, система промыта 3 раза, V<sub>заданное</sub> = 75 В)

Характеристики тока по времени	Время циркуляции газа, мин				
	30	5	10	15	20
I <sub>старт</sub> , mA	100	75	75	75	70
I <sub>5 сек</sub> , mA	110	75	65	65	60
I <sub>10 сек</sub> , mA	100	80	80	80	80
I <sub>15 сек</sub> , mA	135	125	100	90	90
I <sub>20 сек</sub> , mA	270	195	215	215	215
V, вольт при включении тока	75,0	74,0	74,0	73,0	73,0

Для контроля и сравнения был проведен ряд экспериментов в нейтральной атмосфере с использованием аргона.

К нашему удивлению, токовые характеристики системы оказались аналогичны таковым при использовании окислительно-восстановительных газов. Наблюдалась тенденция снижения тока в течение 15 сек: для 30 мин прокачки с 490 до 350 мА, для 5 мин – с 475 до 310 мА, для 10 мин – с 465 до 340 мА, для 15 мин – с 475 до 325 мА, для 20 мин – с 490 до 425 мА. Отмечается разброс данных по времени прохождения тока и по циклам без заметной закономерности или тенденции. Необходимо только обратить внимание на минимум показаний тока при 5 сек прохождения для циклов 30, 10, 15 и 20 мин. Для цикла 5 мин прокачки минимум приходится на 15 сек прохожде-

ния тока. Неожиданны были и показания вольтметра для цикла 30 мин прокачки газа, при включении вольтметр показал 80 Вт. В дальнейшем показания отличались от заданного значения на 1,8-2,4 В. В газовой фазе после опыта обнаружен кислород в количестве 2,1%. Данные одного из экспериментов с аргоном приведены в табл. 5.

По ходу экспериментов было отмечено, что при обработке расплава импульсным электрическим током в атмосфере каких-либо газов вся масса расплава имеет тенденцию двигаться в сторону электродов. Однако предельно четко зафиксировать картину движения удалось только для атмосферы CO<sub>2</sub> (диоксида углерода). Наибольшее изменение подверглась поверхность расплава в атмосфере CO<sub>2</sub>. Для отдельных опытов с данной газовой атмосферой весь расплав был

Таблица 5. Величина тока, проходящего через расплав  
(газовая фаза Ar, система промыта 3 раза, V<sub>заданное</sub> = 75 В)

Характеристики тока по времени	Время циркуляции газа, мин				
	30	5	10	15	20
I <sub>старт</sub> , mA	490	475	465	475	490
I <sub>5 сек</sub> , mA	400	300	275	360	425
I <sub>10 сек</sub> , mA	250	325	325	290	340
I <sub>15 сек</sub> , mA	350	310	340	325	425
I <sub>20 сек</sub> , mA	360	340	390	360	460
V, вольт при включении тока	80,0	73,2	72,6	73,0	73,1

*Примечание.* Анализ газа после опыта, %: O<sub>2</sub> 2,1. Поверхность лодочки серо-стального цвета с очевидными структурными изменениями.

подтянут к одному из электродов (в данном случае к аноду).

Макрокартина деструкции оксидных расплавов визуальна была весьма разнообразна. Поверхность охлажденного шлака могла значительно отличаться от начальной и полученной в результате одноразового включения тока (ровная зеркальная поверхность черного цвета) как по цвету, так и по форме. На поверхности расплава были получены цвета побежалости, образовывалась поверхность, окрашенная в розовый цвет, который исчезал под действием прямых солнечных лучей (явление, характерное для разложения карбонила углерода под действием солнечного света), серо-стальная, бурая, коричневая и желтая окраска и т.п. На поверхности образовывались складки, бугорки т.д. Изменения происходили в тонком поверхностном слое, анализировать который с помощью имеющейся в нашем распоряжении аппаратуры методически не представляется возможным. В частности, количество складок на поверхности расплава зависело от числа циклов прокачки и подачи напряжения на электроды. Цвет и характер поверхности шлака меняется даже в том случае, если в качестве газовой фазы применялся чистый аргон. Изменение вида поверхности шлака вызывалось образованием таких оксидных соединений, температура плавления которых была выше температуры измерительной ячейки, т.е. температуры эксперимента. Также ясно, что волнообразная структура поверхности образуется в результате новообразованных соединений по поверхности шлака под действием электрического тока. С помощью мессбауэровской спектроскопии было показано, что в отдельных образцах деструктурированных шлаков атомы железа имеют самое различное координационное число. И железо находится в составе нескольких различных компонентов.



Полученные экспериментальные данные позволяют ставить вопрос об уточнении и более четком научном оформлении введенного в физику понятия «проводник второго рода», которое отодвинуло на второй план энергетическую сторону влияния электрического тока на природные системы, тем самым уведя в сторону исследования химиков и физиков от проблемы влияния электрического тока (электрической энергии) на химические взаимодействия элементов. Очевидно, что влияние электрического тока на химические системы изучено не достаточно полно и необходимо продолжить фундаментальные исследования в этом направлении. Кроме того, такое понимание механизма прохождения электрического тока через жидкость в значительной степени ограничило исследования по созданию химических источников тока и совершенствованию существующих химических аккумуляторов и батарей. Но, главное, введение в науку, а, следовательно, и в технику этого понятия внесло диссонанс в рассмотрение соотношения энергии и вещества. Чтобы зримо представить противоречия, достаточно сравнить между собой формулировки фундаментальных понятий «термическая диссоциация», «фотохимическая диссоциация» и «электролитическая диссоциация». Если две первых формулировки имеют энергетическую основу, то «электролитическая диссоциация» представляется неким химическим процессом, который сопровождается фазовым переходом первого рода, т.е. переходом вещества из твердого состояния в жидкое. Такое несоответствие затрудняет исследование организации структур в конденсированных системах, понимание влияния различных типов энергии на процессы структурных преобразований в природных объектах и принятие технических решений в металлургии и химической технологии.

Полученные экспериментальные данные дают основание для следующих выводов:

– установлено, что оксидные расплавы могут «доокисляться» компонентами газовой фазы, в том числе монооксидом углерода;

– пульсирующий электрический ток промотирует химические реакции газовой фазы с оксидными соединениями расплава (это следует из величины электрического тока, протекающего через расплав), что согласуется с постулатом Г. Деви о взаимозависимости электрических и химических процессов;

– «доокисление» оксидных соединений металлов в расплаве может сопровождаться значительным снижением объема газа над расплавом и возникновением вакуума в системе циркуляции экспериментальной установки.

Полученные экспериментальные данные невозможно пояснить с позиций формирования микроструктуры оксидного расплава по принципу самопроизвольной электролитической диссоциации молекул твердого тела при расплавлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимия. Прошедшие 30 лет и будущие 30 лет / Под ред. Р. Блума и Ф. Гутмана. М.: Химия, 1982. 392 с.
2. Сулейменов Э.Н. Правило аномальности электропроводности жидкости Усановича и структура оксидных расплавов // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая. 2004. №3. С. 24-29.
3. Сулейменов Э.Н., Коржумбаев А.Е. Структура микроструктуры оксидных расплавов и потери металлов со шлаками // КИМС. 2005. №6. С. 59-65.
4. Сулейменов Э.Н., Сулейменов И.Э. Анизотропия проводимости высокотемпературных оксидных расплавов. Инновации в химии. Материалы 40-го Конгресса Международного союза по общей и прикладной химии. Пекин, Китай август 2005 года. С. 57.
5. Сулейменов Э.Н. Структура жидких систем и электролитическая диссоциация // Доклады НАН РК. 2008. №5. С. 62-67.

6. Щедрин В.М. Окислительные свойства металлургических шлаков // Известия АН СССР. Металлы. №6. С. 47-54.

7. Osborn E.F., Muan A. Phase Diagram of FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System // Phase Diagrams for Ceramists. Columbus, Ohio, 1964. P. 60.

8. Сулейменов И.Э., Бобир А.В., Бектуров Е.А., Сулейменов Э.Н. Механизм электрофоретической подвижности микро- и макровключений в расплавах. Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». 2001. Т. 1. С. 69-72.

9. Паничкин А.В., Сулейменов Э.Н. Исследование внедрения атомов кислорода в стабильную структуру при нестационарных воздействиях // Физико-химическая механика материалов. Спец. вып. №7. Львов, Украина, 2008., раздел «Фундаментальные проблемы коррозии и коррозионно-механического разрушения». С. 71-75.

#### Резюме

Электр тогының стационарлы емес, іс-қимылы тотықты баққымалардың деструкциясы бойынша газды фазалық компоненттерінің тәжірибелік көрсеткіштері келтірілген.

#### Summary

Experimental data showing destruction of oxide melts by gas phase components under the influence of non-stationary electric current are given in the article.

УДК 669:548:621.317.3

Центр наук о Земле, металлургии  
и обогащения

Поступила 20.01.09г.