

相图及其应用专题系列(III)

R_2O-SiO_2 二元相图对研制矿化剂的启示¹⁾

田 凤 仁

(鞍山钢铁学院化工系)

上海宝山钢铁公司二期工程使用的焦炉硅砖由进口改为国产化,为研制硅酸盐材料的工作者提出一个新课题.采用传统的 $CaO-FeO$ 复合矿化剂制造的硅砖,由于引入砖内的 FeO 是焦炉硅砖使用时炭素沉积的催化剂,有促成硅砖砌体结构松散,缩短使用寿命的缺陷,难以适应现代化大型焦炉的需要,所以急待采用非铁质矿化剂制造的焦炉硅砖问世.而非铁质矿化剂国内尚是空白.笔者在 Holmquist 发表的 R_2O-SiO_2 二元富 SiO_2 相图^[1] 一文启发下,研究设计了这种非铁质矿化剂,现在这项研究成果已为上海宝山钢铁公司焦炉硅砖生产厂家所采用.实践表明,使用这种非铁质矿化剂制造的焦炉硅砖,真比重一般在 2.32 以下,磷石英含量在 60% 以上,其它各项理化指标也都优于上海宝山钢铁公司二期工程使用的焦炉硅砖的标准,适应了大型焦炉硅砖国产化的需要.下面介绍这种矿化剂的设计构思.

一、突破硅砖生产的一个“禁区”

受 R_2O-SiO_2 二元富 SiO_2 相图的启示,在研究设计非铁矿化剂中,突破硅砖生产一个“禁区”,这要从 R_2O 对 SiO_2 晶型转化的矿化作用和溶剂作用说起.

焦炉硅砖是以天然硅石为原料加适量矿化剂制造的.引入矿化剂的目的在于完成石英向磷石英的转化,而这种转化是以液相为媒介,通过溶解-析晶反应过程完成的,所以液相的组成

和性质事关重要.众所周知, R_2O 在硅酸盐溶体(液相)中能提供“自由氧”,促使 $Si-O$ 键断裂,降低熔体粘度,加快石英的溶解过程,故它对石英向磷石英转化有较强的矿化作用.但从 R_2O (如 K_2O, Na_2O, Li_2O) 与 SiO_2 共熔温度低(分别为 $767^\circ C, 793^\circ C, 1028^\circ C$) 和共熔液相中 SiO_2 含量高(分别为 73.6%, 73.9%, 82.2%) 这一点来看,人们认为 R_2O-SiO_2 系统不但出现液相的温度低,而且液相一旦出现,其数量可观,会恶化硅砖的使用性质,这就是长期以来人们所担心的 R_2O 对 SiO_2 的强熔剂作用,因而都绝对禁止在硅砖生产中使用 R_2O 作矿化剂.可是由 Holmquist 提供的 R_2O-SiO_2 二元富 SiO_2 相图^[1] (见图 1) 可知,微量 R_2O 与 SiO_2 高温下并无共熔作用,因而形成了固溶体.尽管固溶体的组成范围随温度升高而趋于缩小,但在硅砖热处理温度($1400^\circ C$ 左右)下,总存在一个临界组成范围,只要 R_2O 含量不超过这一临界范围,就不会产生对 SiO_2 的强熔剂作用.这说明 R_2O 对 SiO_2 的所谓强熔剂作用有一个量变到质变的变化过程.实践表明,只要 R_2O 数量控制在图 1 给出的固溶范围内,制造出的硅砖试样,性能指标均高于焦炉硅砖规定的标准,这为我们突破多年来硅砖生产的“禁区”,研究设计非铁矿化剂引入微量 R_2O 提供了可靠的依据.

1) R 表示金属阳离子, R_2O 系指碱金属氧化物.

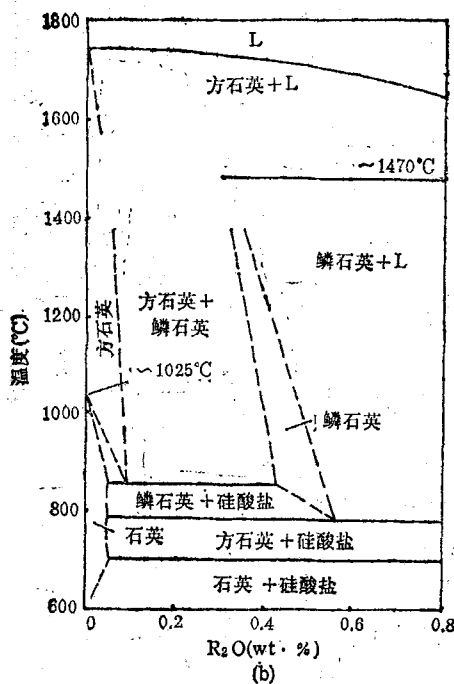
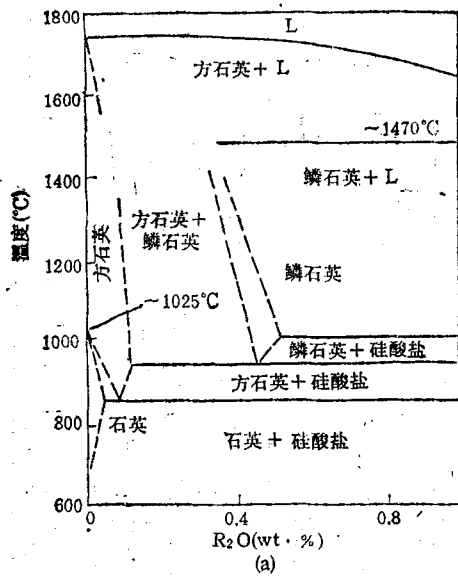


图1 富 SiO_2 的 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元相图
(a) 适用于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统; (b) 适用于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统

二、相图对非铁矿化剂可取的离子组合的启示

硅砖特别是焦炉硅砖制造的核心是完成石英向磷石英的转化, 作为促成这种转化过程的

非铁矿化剂的组成设计, 自然要考虑磷石英稳定存在的条件, $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元富 SiO_2 相图正是在这一点上又给我们以启示。由图1可知, 纯 SiO_2 高温下不会转化为磷石英, 而在约 1025°C 时转化为方石英, 只有当 SiO_2 中固溶有一定数量的 R_2O 时才形成磷石英, 从而启发我们认识到磷石英只在固溶有“杂离子”时才稳定存在, 只有造成 SiO_2 的结构缺陷, 才能促使磷石英析晶。H·舒尔兹也指出^[2], 理想的方石英立方三层结构可以在长时间的高温作用下形成, 但理想的磷石英六角双层结构则至今没有制造成功。桥本谦一等甚至认为^[3], 磷石英中 SiO_2 含量不超过 95%。这些都说明不存在理想的纯净磷石英。由此可见, 非铁质矿化剂的组成设计, 从本质上讲就是创造条件, 促使石英形成存在结构缺陷的磷石英晶体。如何造成这种结构缺陷, 吉木文平指出^[4], 在磷石英硅氧四面体交替六元环结构中, 存在较大通道, 这种“开放型”结构, 可允许有较大半径的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 等离子容纳其中, 也正因为这样, SiO_2 的高温型变体才得以在常温下稳定存在。可见, 欲制得磷石英含量高的硅砖, 引入 R^+ 离子是重要的。可是当 SiO_2 结构中溶入 K^+ , Na^+ 等离子时, 往往会造成结构中电价不平衡, 预示它的有限性。但众所周知, Al^{3+} 离子半径小, 配位数有六、四两种可能, 特别在有 R^+ 离子存在时, 易形成类似于硅氧四面体的铝氧四面体, 进入四配位结构, 这提供了 $\text{R}^+ + \text{Al}^{3+}$ 复合离子置换 Si^{4+} 离子进入 SiO_2 结构的可能条件。这种情况不但使电价平衡, 结构稳定, 而且增加了磷石英析晶机遇, 强化了矿化作用, 说明在引入 R^+ 离子的同时引入微量 Al^{3+} 离子的必要性。同时某些离子势较强的碱土金属阳离子 R^{2+} (非 Fe^{2+}) 在富 SiO_2 熔体中提供足够的单键氧也有助于磷石英析晶, 这里就不再赘述。可见, 促使石英向磷石英转化的非铁质矿化剂, 无论是从磷石英的组成与结构上还是从溶解-析晶反应过程上看, 都容易造成 SiO_2 结构缺陷[包含有 R^+ , R^{2+} (非 Fe^{2+}) 和 Al^{3+} 离子的

(下转第92页)