

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. ЕСИН

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ НА РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА С ПРОСТЕЙШИМИ ОСНОВНЫМИ ШЛАКАМИ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 28 X 1947)

Рядом исследователей установлено, что выражения

$$\frac{(\text{Me O}) [\text{Fe}]}{(\text{Fe O}) [\text{Me}]} = K' \quad (1)$$

достаточно постоянны при равновесии систем Fe, Me, O/FeO, MeO, где Me: Mn ⁽¹⁾, Ni ⁽²⁾ или Co ⁽³⁾. То же справедливо ⁽³⁾ и для системы Ni, Co, O/NiO, CoO. Из опытов Феттерса и Чипмана ⁽⁴⁾ следует ⁽⁵⁾, что для Me=Ca отношение

$$\frac{[\% \text{O}]}{(\text{FeO})} = L' \quad (2)$$

также мало изменяется с составом шлака.

Напротив, SiO₂ оказывает сильное влияние на K' и L', зависящее от соотношения размерств катионов. Так, для Mn, Fe (0,92 и 0,83 Å) K' резко вырастает ⁽¹⁾, а для Ni, Fe (0,78 Å) падает ^(2,6), наименее понижаясь ⁽³⁾ для Co, Fe (0,82 Å). Падение K' у Ni, Co слабее ⁽³⁾, чем у Ni, Fe. Наконец, пересчеты ^(7,8) данных Чипмана ^(4,9) показывают, что величина

$$L' = \frac{[\% \text{O}]}{N_{\text{Fe}^{2+}} N_{\text{O}^{2-}}} \quad (3)$$

для Me=Ca (1,06 Å) сильно возрастает с повышением содержания SiO₂.

Исходя из электрохимической теории ^(10,11) и используя для шлака модель совершенного ионного раствора ⁽¹²⁾, исправленную учетом коэффициентов активности, имеем из констант равновесия, что

$$\frac{N_{\text{Me}^{2+}} f_{\text{Me}^{2+}} [\text{Fe}]}{N_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Me}]} = K = \text{const}, \quad (4)$$

$$\frac{[\% \text{O}] [\text{Fe}]}{N_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{Fe}^{2+}} N_{\text{O}^{2-}} f_{\text{O}^{2-}}} = L = \text{const}, \quad (5)$$

поскольку металлическая фаза здесь близка к идеальному раствору ⁽¹³⁾. Отсюда следует, что K' и L' будут постоянны, если $f_{\text{Fe}^{2+}}/f_{\text{Me}^{2+}}$ и $f_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{O}^{2-}}$ не зависят от состава шлака, например когда взаимодействие катионов с O²⁻ одинаково. Приблизительно это должно соблю-

даться, особенно у Fe, Co, так как заряды катионов равны, а размеры близки. Переменность K' и L' у других пар не обнаружена из-за недостаточной точности опытов

При введении в расплав SiO_2 появляются SiO_4^{4-} и исчезает в два раза большее число ионов O^{2-} . Так как $r_{\text{SiO}_4^{4-}} \cong 2r_{\text{O}^{2-}}$, то энергия взаимодействия катионов с SiO_4^{4-} меньше, чем с 2O^{2-} , что ослабляет связь катионов с расплавом и повышает их коэффициенты активности. Поскольку прирост f_k больше для катиона с меньшим радиусом, то K' , в согласии с опытом, возрастает вместе с SiO_2 для $r_{\text{Me}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{2+}}$ и падает для $r_{\text{Me}^{2+}} < r_{\text{Fe}^{2+}}$. Далее, так как изменение L' определяется главным образом $f_{\text{Fe}^{2+}}$, то увеличение последнего с ростом SiO_2 ведет к наблюдаемому повышению L .

Спрашивается, почему состав расплава MeO , FeO слабо влияет на K' и L' , а добавление SiO_2 дает отчетливый эффект у тех же катионных пар? Здесь, кроме изложенных «чисто электростатических» причин, существенную роль играет различная устойчивость SiO_4^{4-} в соседстве с Me^{2+} и Fe^{2+} . Катион с большей энергией взаимодействия с O^{2-} (например Fe^{2+}) разрушает SiO_4^{4-} сильнее, окружает себя преимущественно анионами O^{2-} и оттесняет SiO_4^{4-} к «слабому» катиону (например Ca^{2+}). Чисто статистическое распределение анионов между катионами нарушается, и в расплаве возникает большая упорядоченность частиц, чем предусмотренная теорией совершенных ионных растворов (¹⁴).

У «сильного» катиона (Me_2^{2+}) прирост анионных перестановок с SiO_2 меньше, чем у «слабого» (Me_1^{2+}), и активность Me_2O понижается медленнее произведения ионных долей ($N_{\text{Me}_2^{2+}} N_{\text{O}^{2-}}$). В результате возникают дополнительные, «перестановочные» коэффициенты активности, растущие с SiO_2 и обуславливающие увеличение L' . Далее, так как $a_{\text{Me}_2\text{O}}$ уменьшается медленнее, чем $a_{\text{Me}_1\text{O}}$, то отношение «перестановочных» коэффициентов $f_{\text{Me}_2^{2+}}/f_{\text{Me}_1^{2+}}$ и K' также возрастает с SiO_2 . Таким образом, дополнительное упорядочение ионов влияет на K' и L' в том же направлении, что и «чисто электростатические» причины (хотя и ослабляет их, понижая число анионных перестановок у «сильного» катиона). Накладываясь они приводят к большему эффекту, наблюдаемому в опытах.

Для оценки влияния неравномерного распределения анионов между катионами, введем коэффициент k (правильная дробь), характеризующий соотношение энергий взаимодействия катионов с O^{2-} . Для шлака, содержащего m_1 молей Me_1O , m_2 молей Me_2O , m_3 молей SiO_2 , в соседстве с катионами Me_1^{2+} будет:

$$m_1 \left(1 - \frac{2m_3}{m_1 + km_2} \right) \text{ анионов } \text{O}^{2-} \text{ и } \frac{m_1 m_3}{m_1 + km_2} \text{ SiO}_4^{4-},$$

а в соседстве с Me_2^{2+} :

$$m_2 \left(1 - \frac{2km_3}{m_1 + km_2} \right) \text{ анионов } \text{O}^{2-} \text{ и } \frac{km_2 m_3}{m_1 + km_2} \text{ анионов } \text{SiO}_4^{4-}.$$

Перестановки O^{2-} и SiO_4^{4-} возможны лишь около каждого из катионов. Взаимные перестановки последних исключаются. Однако перестановки целых ионных групп (катиона с его ближайшими сосе-

дями) возможны, хотя основные выводы не изменяются, если ими пренебречь полностью или частично. Общее число перестановок (W) равно произведению перестановок анионов вокруг Me_1^{2+} (W_1) и Me_2^{2+} (W_2), а также перестановок ионных групп (W_3); они запишутся:

$$W_1 = \frac{\left[\left(1 - \frac{m_3}{m_1 + km_2} \right) m_1 N \right]!}{\left[\left(1 - \frac{2m_3}{m_1 + km_2} \right) m_1 N \right]! \left[\frac{m_1 m_3}{m_1 + km_2} N \right]!}, \quad (6)$$

$$W_2 = \frac{\left[\left(1 - \frac{km_3}{m_1 + km_2} \right) m_2 N \right]!}{\left[\left(1 - \frac{2km_3}{m_1 + km_2} \right) m_2 N \right]! \left[\frac{km_3 m_2}{m_1 + km_2} N \right]!}, \quad (7)$$

$$W_3 = \frac{[(m_1 + m_2) N]!}{[m_1 N]! [m_2 N]!}. \quad (8)$$

Следуя далее методу М. Темкина ⁽¹²⁾, находим, что

$$a_{\text{Me}_i\text{O}} = \frac{N_i [n - 2N_4]^{(1-2\gamma_i)} [n - 2kN_4]^{2\gamma_i}}{k^{\gamma_i} [n - N_4]^{(1-\gamma_i)} [n - kN_4]^{\gamma_i}}, \quad (9)$$

где $n = [1 - N_2(1 - k)](1 + N_4)$; $\gamma_i = \frac{k(1 - N_i)N_4(1 + N_4)}{n^2}$; N_i , N_4 и N_2 — ионные доли Me_i^{2+} , SiO_4^{4-} и Me_2^{2+} .

Анализ уравнения (9) показывает, что величина

$$L' = L f_{\text{Me}_2^{2+}} f_{\text{O}^{2-}} = L \frac{a_{\text{Me}_2\text{O}}}{N_{\text{Me}_2^{2+}} N_{\text{O}^{2-}}}$$

увеличивается с ростом SiO_2 тем сильнее, чем меньше k , т. е. чем больше энергия взаимодействия O^{2-} с Me_2^{2+} по сравнению с Me_1^{2+} , что соответствует опытам, где $\text{Me}_2^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, а $\text{Me}_1^{2+} = \text{Ca}^{2+}$.

Точно так же, в согласии с экспериментом, значение

$$K' = K \frac{f_{\text{Me}_2^{2+}}}{f_{\text{Me}_1^{2+}}} = K \frac{N_1 a_{\text{Me}_1\text{O}}}{N_2 a_{\text{Me}_2\text{O}}}$$

повышается, с SiO_2 , если взаимодействие O^{2-} с Me_1^{2+} меньше, чем с Me_2^{2+} , например когда $\text{Me}_1^{2+} = \text{Mn}^{2+}$, а $\text{Me}_2^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, или когда $\text{Me}_1^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, а $\text{Me}_2^{2+} = \text{Ni}^{2+}$.

Развитые представления могут быть распространены и на другие сложные анионы, например на ионы алюминатов, фосфатов и ферритов.

Уральский индустриальный институт
им. С. М. Кирова

Поступило
28 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Krings u. H. Schackmann, Z. anorg. Chem., **206**, 337 (1932); P. Oberhoffer u. H. Schenk, Stahl u. Eisen, **47**, 1526 (1927). ² W. Iander u. H. Senf, Z. anorg. Chem., **210**, 316 (1933); **217**, 48 (1934); P. Brandenheuer u. E. Brauns, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., **17**, 127 (1935). ³ W. Iander u. A. Krieger, Z. anorg. Chem., **232**, 39 (1937). ⁴ L. Fetter and J. Chipman, Metals Technology, Febr. 1941, Techn. Publ., No. 1316. ⁵ Я. И. Герасимов, Усп. хим., **14**, 282 (1945). ⁶ H. Zur-Strassen, Z. anorg. Chem., **191**, 209 (1930). ⁷ А. Самариц, Л. Шварцман и М. Темкин, ЖФХ, **20**, 111 (1946). ⁸ А. Хейнман, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1439 (1946). ⁹ L. Taylor and J. Chipman, Trans. A. I. M. E., **154**, 228 (1943). ¹⁰ О. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946. ¹¹ L. Chang and G. Derge, Metals Technology, October 1946, Techn. Publ., No. 2101. ¹² М. Темкин, ЖФХ, **20**, 105 (1946). ¹³ М. Хансен, Структура бинарных сплавов, И, М., 1941. ¹⁴ О. Есин, ЖФХ, **21**, 479 (1947).