

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. А. ЕСИН, Л. К. ГАВРИЛОВ и Б. М. ЛЕПИНСКИХ

О ФОРМАХ СУЩЕСТВОВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ЖИДКИХ ШЛАКАХ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 17 XI 1952)

Применение метода электродвижущих сил к изучению жидких сплавов позволило экспериментально подтвердить существование при температуре 1470° прочных соединений FeSi⁽¹⁾ и Fe₂P⁽²⁾. Целесообразно поэтому использовать этот метод и для обнаружения комплексных анионов, например Si_xO_y^{z-}, в расплавленном шлаке.

На присутствие анионов SiO₄⁴⁻, (SiO₃²⁻)_n и (Si₂O₅²⁻)_m в расплавах Na₂O — SiO₂ и FeO — SiO₂ указывают изломы изотерм электропроводности, вязкости, плотности и поверхностного натяжения^(3, 4). Но у систем, важных для пирометаллургии, подобные перегибы не обнаружены. Кривые электропроводности CaO—SiO₂, MnO—SiO₂ и FeO—SiO₂ не имеют изломов⁽⁵⁾, а данные по вязкости этих систем требуют уточнения.

Для решения вопроса необходим гальванический элемент, полезная работа которого определяется активностью SiO₂. Предложенная Чангом и Дерджем⁽⁶⁾ химическая цепь



обладает существенными недостатками⁽⁷⁾ и применена ими лишь для расплавов, богатых кремнеземом.

Так как компоненты шлака — окислы, то для определения их активности в цепи должен присутствовать кислородный электрод. В ряде случаев им может быть графит, который даже при высоких температурах удерживает измеримые количества кислорода. В контакте со шлаком и печными газами на нем устанавливается равновесие



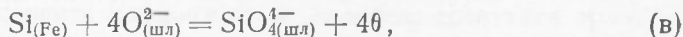
и соответствующий потенциал

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_O}{a_{O^{2-}}} \quad (1)$$

Если шлак легко окисляется газами или восстанавливается углеродом, то кислородный электрод должен быть инертным и напоминать стеклянный электрод водных растворов. В расплавленных шлаках этому условию удовлетворяет, повидимому, твердый MgO. При высоких температурах он обладает заметной электропроводностью и определенной активностью кислорода. Потенциал на его границе со шлаками возникает как результат выравнивания сперва различных скоростей перехода ионов Mg²⁺ и O²⁻ из одной фазы в другую. Легко показать,

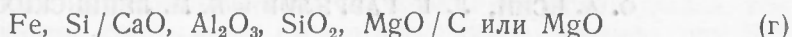
что зависимость \mathcal{E}_{MgO} от активностей кислорода выражается * также уравнением (1).

Вторым электродом для определения активности SiO_2 должен быть материал, содержащий кремний, например FeSi . В сильно основных шлаках его потенциал обусловлен взаимодействием



$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_2^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SiO}_4}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}^{2-}}^4}, \quad (2)$$

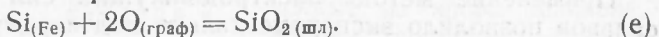
а электродвижущая сила E' элемента:



— суммой процессов (б) и (в)



т. е. реакцией образования кремнезема



Таким образом

$$E' = \mathcal{E}_2^0 - \mathcal{E}_1^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SiO}_4}}{a_{\text{O}^{2-}}^2 a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2} = E_0' + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2}. \quad (3)$$

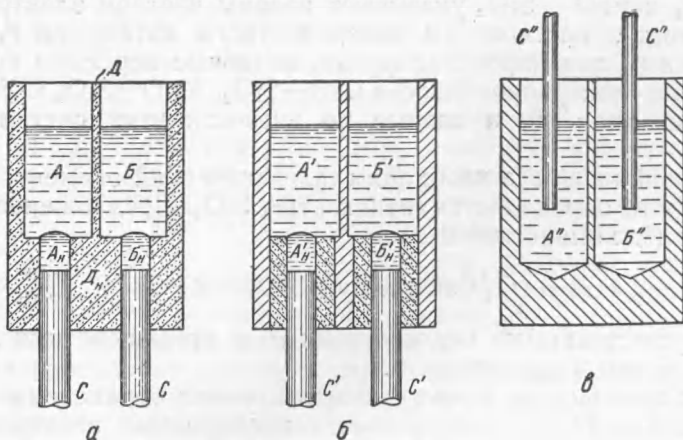
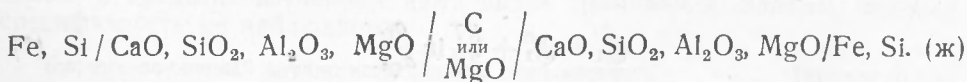


Рис. 1. Типы примененных ячеек: а — магнезитовая, б — графитово-магнезитовая, в — графитовая

Чтобы избежать возникновения термоэлектродвижущей силы, нужно воспользоваться концентрационной цепью без переноса, составленной из двух химических цепей, т. е.



Если при этом концентрация Si в обоих сплавах одинакова, а состав одного из шлаков постоянен, то, согласно уравнению (3), электродвижущая сила элемента (ж) равняется:

$$E = E_2' - E_1' = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SiO}_4}}{a_{\text{O}^{2-}}^2} = E_0 - \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{SiO}_2}. \quad (4)$$

* Строго говоря, для этого требуется, чтобы $a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{O}^{2-}} = L = \text{const}$, т. е. чтобы шлак был насыщен MgO .

Для реализации цепи (ж) были сконструированы три типа ячеек (см. рис. 1). Материалом для первого (рис. 1 а) служила плавная магnezия. В ней два отделения А и Б, заполненные шлаками, разделялись тонкой (3 мм) перегородкой из MgO (Д). Для увеличения ее площади отделениям придавалась овальная форма.

Напротив, нижние концы A_n и B_n , содержавшие 45%, а иногда 22,5% ферросилиция, делались круглыми и меньшего сечения, а стенка D_n была толстой (20 мм). В силу этого сопротивление слоя MgO между металлами было значительно больше, чем между шлаками. Токоотводами служили длинные графитовые стержни С. Так как даже тонкая перегородка Д имела сравнительно большое сопротивление, то для измерений применялся ламповый усилитель.

Вторая ячейка (рис. 1 б) была графитовой. В нижних концах ее отделений А' и Б' плотно закреплялись сосудики A'_n и B'_n из плавной MgO, снабженные графитовыми токоотводами С. Последние и металлические сплавы, находившиеся в сосудиках, электрически изолировались MgO от тела ячейки.

Третья ячейка (рис. 1 в) служила для опытов с кислыми шлаками, растворявшими MgO. Поэтому в куске графита оба отделения А'' и Б'' делались несвязными. Electroдами были длинные стержни С'' из кремнистой стали марки 30ХГС. Они вводились сверху.

Все опыты во избежание заметного восстановления SiO_2 проводились при 1470° (8). В одно из отделений ячейки всегда помещался шлак постоянного состава (2% SiO_2 , 10% MgO, 50% CaO и 38% Al_2O_3). Содержание SiO_2 во втором отделении было переменным. В магниевой ячейке оно менялось от 2 до 35%; при этом содержание CaO (50, 52%) и MgO (10—11%) оставалось постоянным, переменными были Al_2O_3 и SiO_2 .

В графитовом сосуде с изоляторами содержание SiO_2 варьировалось от 35 до 50%, а в ячейке с твердыми электродами от 50 до 65%; в обоих случаях концентрации MgO (~10%) и Al_2O_3 (~1%) были неизменными.

Как следует из рис. 2, измерения с графитовой и магниевой перегородками дают близкие результаты. Это указывает, что оба промежуточных электрода действительно ведут себя как кислородные и что ошибки, вызванные их неполной обратимостью, возможной насыщенностью шлаков MgO и др., невелики. Более того, отсюда вытекает, что химическую цепь (а) правильнее рассматривать как состоящую из кислородного (С) и кремниевое (SiC) электродов. Поэтому разность электродвижущих сил таких цепей будет, как и в нашем случае, определяться активностями SiO_2 . Действительно, пересчитанные данные Чанга и Дерджа не слишком отклоняются от кривой рис. 2 (см. точки 3). На полученной изотерме имеются два перегиба,

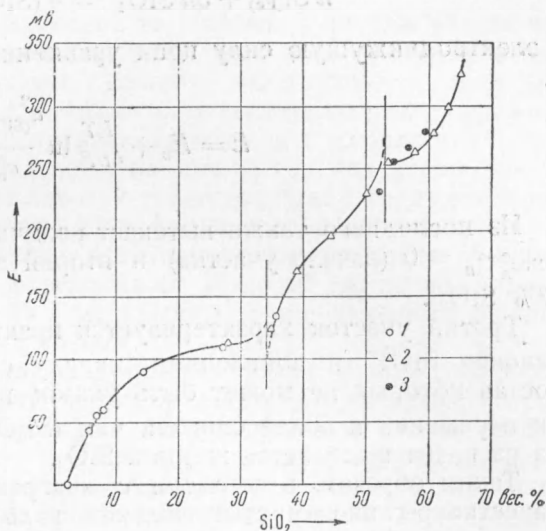
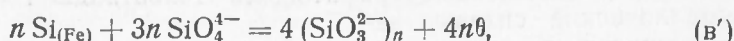
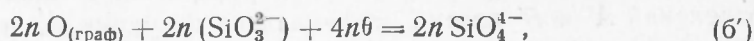


Рис. 2. Зависимость электродвижущей силы от содержания SiO_2 при 1470°. 1 — данные для магнелиевого электрода, 2 — для графитового, 3 — данные Чанга и Дерджа

делящих кривую на три участка. Наличие изломов указывает (ср. с потенциометрическим титрованием) на существование в расплаве устойчивых кремне-кислородных анионов различной степени сложности.

Первый излом отвечает составу 33% SiO_2 , при котором почти весь O^{2-} , за вычетом пошедшего на образование Al_2^- , связан в форме аниона SiO_4^{4-} . Поэтому потенциал-определяющими процессами на первом участке являются реакции (б) и (в). Согласно уравнению (4) здесь имеются две асимптоты: первая отвечает $a_{\text{SiO}_4} = 0$ (ось ординат), а вторая — $a_{\text{O}^{2-}} = 0$ (точка излома).

В условиях второго участка кремнезем находится в основном в виде анионов SiO_4^{4-} и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Электродные процессы здесь можно представить схемами



а электродвижущую силу цепи уравнением

$$E = E_0 + \frac{RT}{4nF} \ln \frac{a_{(\text{SiO}_3^{2-})_n}^2}{a_{\text{SiO}_4}^n}. \quad (4')$$

Из последнего также вытекает наличие двух асимптот: первой для $a_{(\text{SiO}_3^{2-})_n} = 0$ (начало участка) и второй для $a_{\text{SiO}_4} = 0$ (второй перегиб 53% SiO_2).

Третий участок характеризуется практически полным отсутствием анионов SiO_4^{4-} и появлением наряду с $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ комплексов Si_xO_y^- , состав которых не может быть указан по виду кривой. Повидимому, он переменен и более сложен, чем $(\text{Si}_2\text{O}_3^{2-})_m$, так как вблизи $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ из расплава выделяется жидкий SiO_2 .

Таким образом, в согласии с диаграммой плавкости кремнезем в известково-глиноземистых шлаках находится в форме устойчивых анионов SiO_4^{4-} и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, в то время как инконгруентно плавящиеся соединения $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и CaSi_2O_5 заметным образом не проявляются на изотерме электродвижущих сил.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
15 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1234 (1951).
- ² О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Н. А. Ватолин, ДАН, 85, № 1, 87 (1952).
- ³ Сborn. Физико-химические свойства системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$, изд. АН СССР, 1949.
- ⁴ К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, М., 1950.
- ⁵ J. Bockris, I. Kitchner, S. Ignatowicz, J. Tomlinson, Discuss. Farad. Soc., No. 4, 265 (1948).
- ⁶ L. Chang, G. Derge, Metals Technology, Techn. Publ. 2101, October, 1946.
- ⁷ О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 561 (1948).
- ⁸ В. П. Елютин, Б. Е. Левин, Сталь, № 9, 10, 554 (1946).