

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. А. ЕСИН и Б. И. ЛЕПИНСКИХ

**О СОСТОЯНИИ ГЛИНОЗЕМА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 17 VI 1953)

При обсуждении форм существования кремнезема в жидких шлаках мы допускали<sup>(1)</sup>, что глинозем находится в них в виде аниона  $(\text{AlO}_2^-)_p$ . Но диаграмма состояния указывает<sup>(2)</sup>, кроме  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , еще на ряд конгруентно-плавящихся соединений:  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Их анионы также могут присутствовать в расплаве.

Для выяснения этого вопроса была построена концентрационная цепь без переноса:



Она состояла из двух химических цепей, каждая из которых имела свой алюминиевый (сплав Fe с Al и C) и общий кислородный (графит, омываемый газами) электроды. Разыгрывающиеся на них потенциал-определяющиеся процессы можно представить схемами:

$$\text{Al}_{(\text{Fe})} = \text{Al}_{(\text{шл})}^{3+} + 3\Theta; \quad (1)$$

$$\text{O}_{(\text{граф})} + 2\Theta = \text{O}_{(\text{шл})}^{2-}, \quad (2)$$

если учесть, что в зависимости от состава шлака ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  являются либо свободными, либо связаны в комплексные анионы<sup>(3)</sup>. Это приводит к следующим выражениям потенциалов отдельных электродов:

$$\varepsilon_{\text{O}} = \varepsilon'_{\text{O}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{O}^{2-}}; \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\text{Al}} = \varepsilon'_{\text{Al}} + \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{Al}^{3+}} \quad (4)$$

и для электродвижущей силы химической цепи:

$$E_1 = \varepsilon'_{\text{O}} - \varepsilon'_{\text{Al}} - \frac{RT}{6F} \ln a_{\text{Al}^{3+}}^3 a_{\text{O}^{2-}}^3 = E'_0 - \frac{RT}{6F} \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3}. \quad (5)$$

Так как оба (металлических) сплава одинаковы, а состав одного из шлаков постоянен, то электродвижущая сила всей ячейки определяется только отношением активностей глинозема:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0}. \quad (6)$$

Опыты проводились при 1450° в графитовом сосуде, имевшем два отделения для шлака. В нижних концах их плотно закреплялись со-

судики из плавленной магнезии, содержавшие (металлические) сплавы. Последние готовились из синтетического чугуна и алюминия и содержали: Al 11,28%; P 0,034%; Mn 0,15%; S 0,017%; C 2,34%; Si 0,28%. В остальном методика была той же, что и ранее (1).

Некоторые из результатов измерений представлены на рис. 1. Кривая  $I'$  относится к электролитам с постоянной концентрацией оснований ( $\sim 40\%$  CaO и  $9\%$  MgO); содержание  $Al_2O_3$  здесь увеличивалось (с 4 до  $50\%$ ) за счет падения процента  $SiO_2$ . На кривой

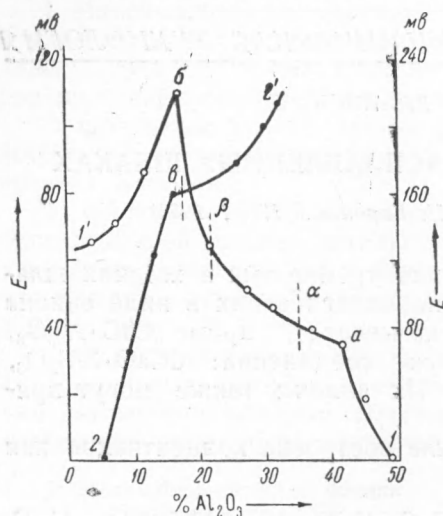


Рис. 1. Зависимость электродвижущей силы  $E$  от содержания глинозема в шлаках, составленных из CaO, MgO,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  при температуре  $1450^\circ$ . Кривая 1 — для  $40\%$  CaO и  $9\%$  MgO, кривая 2 — для  $36-38\%$   $SiO_2$  и  $14\%$  MgO. Левая ось ординат — для кривой 1, правая — для кривой 2.

имеются перегиб  $a$  и излом  $b$ . Первый из них ( $41\%$   $Al_2O_3$ ) отвечает шлаку состава:  $52,6$  мол. % (Ca, Mg) $_2SiO_4$  и  $47,4\%$   $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ . Это указывает на существование в расплаве, кроме анионов  $SiO_4^{4-}$ , еще и  $Al_3O_7^{5-}$ .

Таким образом, ветвь  $1a$  относится (если учесть инкогруэнтность фазы  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) к электролитам, обладающим только тремя видами анионов:  $O^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  и  $Al_3O_7^{5-}$ . Отсюда активность глинозема

$$a_{Al_2O_3}^3 = \frac{a_{Al_3O_7^{5-}}^2}{a_{O^{2-}}^5} \quad (7)$$

При приближении к точке  $a$  концентрация  $O^{2-}$  стремится к нулю. Значения  $a_{Al_2O_3}$  и  $E$  возрастали бы при этом до  $+\infty$ , если бы рассматриваемая ветвь не переходила в другую. Это обстоятельство обуславливает наличие перегиба.

На участке от  $a$  до  $b$  отсутствуют какие-либо особые точки. Однако здесь имеются шлаки, составы которых также сводятся к двум соединениям: либо к  $(Ca, Mg)_2SiO_4$  и  $CaO \cdot Al_2O_3$  (точка  $\alpha$  между  $31$  и  $37\%$   $Al_2O_3$ ), либо к  $(Ca, Mg)_2SiO_4$  и  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  (точка  $\beta$  —  $21,8\%$   $Al_2O_3$ ).

В связи с этим в расплавах участка  $a$  должны присутствовать анионы  $SiO_4^{4-}$ ,  $(AlO_2^-)_p$  и  $Al_3O_7^{5-}$ . Из выражения для активности глинозема:

$$a_{Al_2O_3} = \frac{a_{(AlO_2^-)_p}^{5/p}}{a_{Al_3O_7^{5-}}} \quad (8)$$

вытекает, что значение  $E$  стремится к  $\pm \infty$  при исчезновении ионов  $(AlO_2^-)_p$  и  $Al_3O_7^{5-}$ . В первом случае реализуется перегиб  $a$ , а во втором следовало бы ожидать перегиб  $\alpha$ . Возможно, что существование последнего затусовано близостью точек  $a$  и  $\alpha$ .

Отсутствие перегиба  $\beta$  объясняется следующим образом. Отделяемые им участки  $\alpha\beta$  и  $\beta\delta$  отвечают шлакам, содержащим или анионы  $SiO_4^{4-}$ ,  $(AlO_2^-)_p$  и  $(Al_2SiO_7^{4-})_q$ , или  $SiO_4^{4-}$ ,  $(SiO_3^{2-})_n$  и  $(Al_2SiO_7^{4-})_q$ . Но в обоих случаях активность глинозема выражается одинаково:

$$a_{Al_2O_3} = \frac{a_{(Al_2SiO_7^{4-})_q}^{3/q}}{a_{SiO_4^{4-}}} \quad (9)$$

и при этом так, что  $E$  не испытывает скачкообразных изменений, когда концентрации  $(\text{AlO}_2^-)_p$  и  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  стремятся к нулю.

Напротив, исчезновение анионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  должно, согласно уравнению (9), сопровождаться перегибом. Он происходит за точкой  $I$ , которая почти точно соответствует составу: 96% (мольных)  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и 4%  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Вблизи ее намечается явное замедление падения  $E$ .

Совершенно отчетливо искомый перегиб виден на кривой 22', относящейся к шлакам с постоянными содержаниями  $\text{SiO}_2$  (36—38%) и  $\text{MgO}$  (14%) и переменными концентрациями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 6 до 30%) и  $\text{CaO}$  (от 42 до 19%). Здесь близ точки  $b$  (между 18 и 26%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) происходит изменение состава расплава от  $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (участок 2  $b$ ) до  $\text{CaSiO}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (участок 2'  $b$ ).

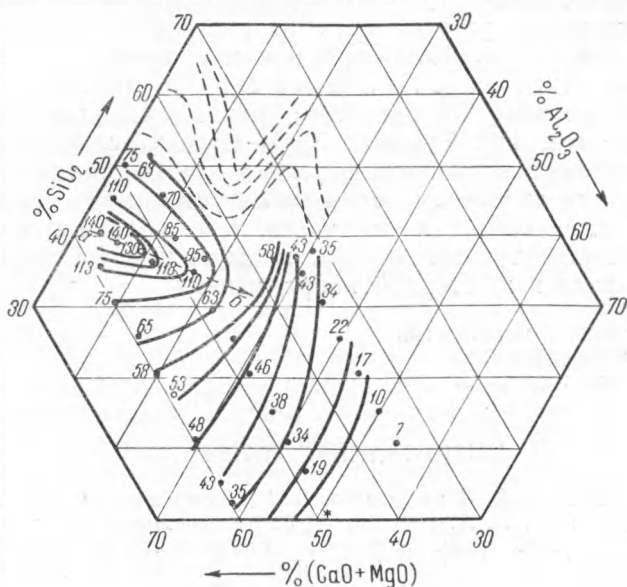


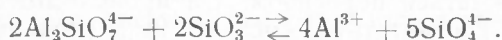
Рис. 2. Линии равных значений электродвижущих сил. За стандартное состояние принят шлак, содержащий 40,2%  $\text{CaO}$ , 8,4%  $\text{MgO}$ , 50,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,9%  $\text{SiO}_2$ . Пунктирные кривые получены Чангом и Дерджем (4)

Таким образом, отчетливо выраженные перегибы  $a$  и  $b$  позволяют говорить о существовании в жидком шлаке анионов двух конгруэнтно плавящихся соединений глинозема:  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Излом  $b$  необычен в том смысле, что электродвижущая сила с уменьшением процента  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не возрастает, а падает. Это не противоречит термодинамике, требующей, чтобы химический потенциал компонента (например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) понижался вместе с его содержанием в расплаве. При этом требуется постоянство отношений концентраций других компонентов (т. е.  $\text{CaO}$  к  $\text{SiO}_2$ ), которое в данном случае отсутствует.

Состав точки  $b$  не сводится к раствору только двух веществ. Поэтому излом не отвечает какому-либо соединению. Он не вызывается и новым процессом, например восстановлением  $\text{SiO}_2$  углеродом. Действительно, подобный же ход кривых был обнаружен Чангом и Дерджем (4) при изучении активности  $\text{SiO}_2$  в более кислых шлаках.

Остается предположить, что излом *b* отражает амфотерный характер глинозема. Он представляет собой точку перехода алюминия из преимущественно четвертной (анионной) координации в шестерную (катионную):



В самом деле, концентрации  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  падают вместе с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако коэффициент активности  $\text{Al}^{3+}$  резко возрастает при переходе его из анионной формы в катионную. Вероятно, это обстоятельство и обуславливает неожиданный рост  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  и падение  $E$ .

На тройной диаграмме рис. 2 показаны линии равных значений  $E$ , полученные нами (сплошные), а также Чангом и Дерджем (пунктирные). Изломы у последних лежат в более кислой области. Это объясняется присутствием в наших шлаках магнезии. Сильный катион  $\text{Mg}^{2+}$  прочно связывает  $\text{O}^{2-}$  и расшатывает комплексные анионы. Чтобы обеспечить нужную устойчивость их в его присутствии, необходим более основной шлак. Подобное влияние ионов  $\text{Mg}^{2+}$  на координацию  $\text{Al}^{3+}$  констатировано А. А. Аппеном<sup>(4)</sup> в стеклах.

Тройная диаграмма разбивается кривой *ab* на две области. В одной из них, где преобладают  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , алюминий находится преимущественно в катионной форме, в другой, богатой  $\text{CaO}$ , он существует в виде анионов. С этим согласуется и тот факт, что из трех форм  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ближе к жидкости, т. е. обладает большими расстояниями между атомами  $\text{Al}$  и  $\text{O}$ , та (кианит), у которой весь алюминий находится в шестерной координации<sup>(3)</sup>.

Институт химии и металлургии  
Уральского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
16 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Б. М. Лепинских, ДАН, 88, 713 (1953).  
<sup>2</sup> К. С. Евстропьев, Н. А. Горопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, 1950, стр. 258. <sup>3</sup> О. Гассель, Кристаллохимия, Л., 1936, стр. 78.  
<sup>4</sup> L. Chang, G. Derge, Metals Technology, October, 1946. <sup>5</sup> А. А. Аппен, ЖПХ, 26, 9 (1953).