

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. ЛАПИН

К МИНЕРАЛОГИИ АЛЮМИНО-БАРИЕВЫХ ШЛАКОВ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 3 IV 1954)

Алюмино-бариевые шлаки являются новой, еще не изученной в минералогическом отношении разновидностью металлургических шлаков; получают они при выплавке алюминио-бариевых сплавов.

Шлаки в куске — полнокристаллические, серого цвета. Их особенностью является рассыпание в тонкий порошок при хранении на воздухе в течение 1—2 недель. Второй их особенностью является то, что при действии воды как на кусковые шлаки, так и на продукты их рассыпания в порошок происходило весьма бурное выделение газа с образованием пены на поверхности воды. При поднесении зажженной спички к пузырькам они лопались, а освобождающийся газ вспыхивал, что дало основание принять его за водород. Газовый анализ, произведенный в лаборатории М. Г. Гуревича, показал, что газ действительно состоит на 97,7—98,5% (в разных пробах) из водорода и на 1,5—2,3% из ацетилена. Сероводород не обнаружен, но вместе с тем чувствовался явный запах сернистых соединений типа меркаптанов.

Учитывая отношение шлаков к воде, при их химическом анализе отдельно анализировалась водная вытяжка и нерастворимая в воде часть шлака (см. табл. 1).

Шлаки на 91—92% состоят из BaO и Al₂O₃ и на 6,6—9,8% из CaO, в соответствии с чем в их минералогическом составе нами установлено преобладание моноалюмината бария и нового соединения алюмината кальция и бария состава CaO · BaO · 2Al₂O₃.

Таблица 1

Химический состав алюминио-бариевого шлака № 2268
(аналитик В. Г. Старостина)

	Водная вытяжка		Нерастворимая в воде часть		Всего в вес. %
	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	
SiO ₂ . .	нет	—	0,37	0,0062	0,37
TiO ₂ . .	—	—	нет	—	нет
Al ₂ O ₃ . .	27,72	0,2719	7,33	0,0719	35,05
Fe ₂ O ₃ . .	нет	—	нет	—	нет
FeO . .	—	—	—	—	—
MnO . .	—	—	—	—	—
MgO . .	—	—	0,46	0,0189	0,46
CaO . .	0,42	0,0075	6,21	0,1107	6,63
BaO . .	54,36	0,3544	3,61	0,0235	57,97
F ₂ . .	нет	—	2,08	0,0547	2,08
H ₂ O . .	—	—	—	—	0,26
Сумма	82,50	—	20,06	—	102,82
					O—F ₂ 0,83
					101,99*

* Повышенная сумма анализа в основном происходит за счет содержания в шлаке металлов (3,3% алюминио-бариевого сплава по подсчету в шлифах плюс некоторое количество металлического бария — см. текст), показанных в анализе в виде окислов.

Шлаковый моноалюминат бария образует обычно удлиненные зерна с гексагональными поперечными разрезами (см. рис. 1); светопреломление $N = 1,682-1,684$, что точно отвечает определенной Н. А. Тороповым ⁽¹⁾ при изучении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ константе ($N = 1,683 \pm 0,02$). Двупреломление весьма слабое, не превышающее 0,003. Гексагональная кристаллизация нашего минерала находится в согласии с рентгенографическими данными Валлмарка и Вестгрена ⁽²⁾, определивших для моноалюмината бария гексагональную сингонию с $a = 5,209$, $c = 8,761$ Å, пространственная группа $D_6^h - C_{6v}2$.

Таблица 2

Химический анализ новой шлаковой фазы — алюмината кальция и бария

Оксиды	Вес. %	Мол. количества	Примесь силиката		Примесь периклаза		Новый минерал	
			мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %
SiO_2	0,31	0,0052	0,0052	0,31	—	—	—	—
Al_2O_3	48,25	0,4733	—	—	—	—	0,4733	48,25
MgO	0,82	0,0203	—	—	0,0203	0,82	—	—
CaO	13,90	0,2479	0,0104	0,58	—	—	0,2375	13,32
BaO	36,46	0,2377	—	—	—	—	0,2377	36,46
Сумма	99,74	—	—	0,89	—	0,82	—	98,03

Состав второй шлаковой фазы определен был нами путем выделения ее из шлака обработкой HCl (1 : 1) и химического анализа нерастворимого остатка (см. табл. 2). Новый алюминат кальция и бария — $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ — был по нашей просьбе исследован рентгенографически Н. Н. Слудской (см. табл. 3). Оптически минерал положительный, одноосный, повидимому, гексагональный (рис. 2). Спайность отчетливая по двум направлениям под углом 90° . Светопреломление его несколько колебалось в различных образцах, а именно:

		N_g	N_p	$N_g - N_p$
Образец	2340	1,856	$1,846 \pm 0,004$	0,010
"	2268	1,860	1,853	0,007
"	2639	$1,861 \pm 0,002$	1,856	0,005
"	2640	$1,861 \pm 0,002$	$1,850 \pm 0,003$	0,011

Интересным оказалось поведение фторидов при плавке сплава. В шихту вводился фтористый кальций, в шлаке же мы наблюдали фтористый барий (изотропные зерна с $N = 1,475$) или его твердые растворы с фтористым кальцием (изотропные зерна с $N = 1,455$). Наблюдались также и полосчатые структуры распада твердого раствора фторидов на слагающие его компоненты (CaF_2 и BaF_2).

Сопоставляя данные химического анализа водной вытяжки (табл. 1) с результатами минералогического изучения шлака 2268, следует отметить одно весьма интересное обстоятельство. В водной вытяжке молярное отношение BaO к Al_2O_3 равно 1,30 : 1,00, тогда как главной фазой шлака является алюминат бария, в котором это соотношение составляет 1 : 1. Следовательно, избыточное количество BaO извлекается не из алюмината бария, а из сопутствующей ему фазы.

Действительно, в прозрачных и полированных шлифах (см. рис. 2) и в иммерсионных препаратах мы установили присутствие окиси бария,

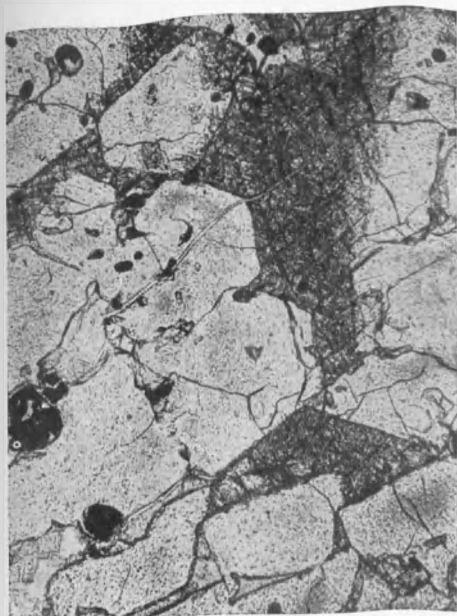


Рис. 1. Удлиненные кристаллы и гексагональные разрезы моноалюмината бария в шлаке 2639. Темная промежуточная масса из окиси бария и фторидов. Черные зерна металла. Без анализатора, $\times 150$

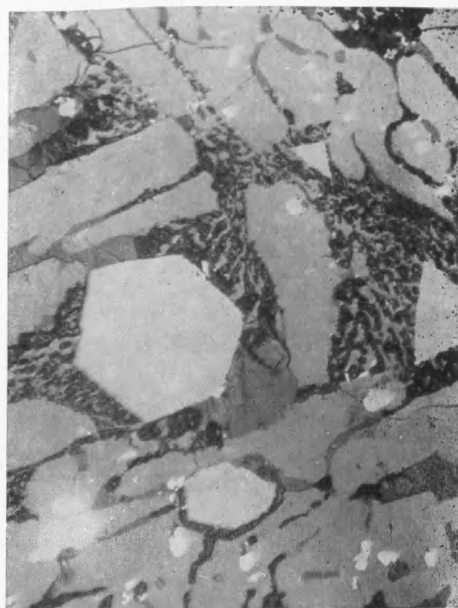


Рис. 2. Светлый гексагональный кристалл $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, серые удлиненные зерна $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в шлаке 2640. Промежуточная масса из BaO (темное) и фторида (серое), белые зерна металла. Отраженный свет, $\times 106$

К статье М. А. Ратеева, стр. 1051



Рис. 1. $\times 9000$

Таблица 3

рентгенографические данные для выделенного из шлака № 264(0) соединения $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($= \text{CaBaAl}_4\text{O}_8$). Fe-излучение, $2R = 57,9$; $d = 0,6$

№№ линий по порядку	I	$d_\alpha, \text{\AA}$	№№ линий по порядку	I	$d_\alpha, \text{\AA}$
1	4	4,67	18	8	1,441
2	6	3,07	19	1	1,410
3	10	2,88	20	7	1,364
4	10	2,64	21	7	1,326
5	10	2,58	22	2	1,307
6	5	2,37	23	2	1,285
7	5	2,10	24	3	1,250
8	2	1,970	25	4	2,205
9	5	1,914	26	6	1,185
10	4	1,785	27	1	1,171
11	9	1,738	28	6	1,158
12	3	1,712	29	4	1,149
13	6	1,690	30	4	1,140
14	9	1,629	31	6	1,122
15	3	1,592	32	4	1,084
16	8	1,547	33	6	1,054
17	1	1,467	34	5	1,042

причем иногда она присутствовала в виде каемок вокруг черных зерен, относящихся к металлу. Этот металл не является выплавлявшимся сплавом бария с алюминием, так как последний по нашим пробам не реагирует с водой, тогда как упомянутые черные зерна при действии воды, как показало наблюдение под микроскопом, бурно выделяют пузырьки газа. Это дает основание считать находящийся внутри пленок из BaO металл за металлический барий.

По представлениям металлургов в процессе плавки алюмино-бариевого сплава образуется низшая степень окисления бария — его субоксид Ba_2O . Можно предполагать, что при понижении температуры в процессе охлаждения шлака Ba_2O , по аналогии с CrO (³), распадается на BaO и Ba. Однако, хотя последние две фазы действительно обнаружены в шлаке, они могли возникнуть в нем и помимо реакции распада Ba_2O , и поэтому однозначно решить вопрос об образовании субоксида бария на основании наших данных пока невозможно.

В свете изложенного становится понятным своеобразное поведение алюмино-бариевых шлаков при их хранении на воздухе и при действии на них воды. Рассыпание шлака в порошок должно быть связано с гидратацией окиси бария, бурное же выделение газа при действии воды с образованием водорода происходит за счет реакции воды с металлическим барием.

Таким образом, выяснение фазового состава алюмино-бариевых шлаков позволило установить существование новой фазы ($\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) в еще неизученной тройной системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и получить фактические данные для суждения о ходе реакций при выплавке алюмино-бариевых сплавов.

Поступило
27 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Торопов, ДАН, 1, № 2—3, 147 (1935). ² S. Wallmark, A. Westgren, Ark. f. Kemi, 12, B, No. 35, 1 (1937). ³ C. A. Zappfe, Iron and Steel Inst., Advance copy, August 1 (1946).