



The possibility of calculation of sectional areas of adsorbed on the surface of complexes in liquid cinders with formula $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ at basic capacity beyond unit is shown. The calculation is carried out in the framework of the method of molecular mechanics of structure and energies of possible silicoxygen anions. The theoretical estimation of supposition about participation of cyclic anion $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ and its fluorsubstituted analogs in decrease of surface tension of melted slags $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ is carried out.

В. Ф. СОБОЛЕВ, БНТУ, Н. В. АНДРИАНОВ, РУП «БМЗ», А. А. ЧИЧКО, БНТУ

УДК 669.27

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АССОЦИАТОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$

Изучение поверхностных явлений в растворах проводится обычно путем анализа кривых концентрационной зависимости поверхностного натяжения [1]. Подобные кривые были построены для большого количества растворов ПАВ в металлах и шлаках. Несмотря на большое количество данных о строении поверхностных слоев растворов серы, кислорода в жидком железе и других металлах, полученных анализом упомянутых выше кривых, аналогичные данные для расплавленных шлаковых систем отсутствуют, основным способом получения информации о строении входящих в их состав комплексных и простых ионов является исследование застывших шлаков.

Цель данной работы – теоретическая оценка вероятностных размеров адсорбированных на границе раздела шлак–газ анионных комплексов на основе экспериментальных функций поверхностного натяжения (σ) – состав.

Поверхностное натяжение расплавленных шлаков является одной из важнейших характеристик, которая оказывает непосредственное влияние на отделение металла от шлака, диспергирование металла в шлаках, ассимиляцию шлаком твердых частиц, скорость массопереноса на границе шлак–газ и шлак–металл, устойчивость шлаковой пены и др. [2]. Согласно одному из критериев, влияние того или иного компонента на поверхностное натяжение расплава (σ) определяется величиной обобщенного момента m [3]:

$$m = z/r, \quad (1)$$

где z – заряд комплекса; r – его радиус.

Известно, что наибольшей способностью снижения поверхностного натяжения обладают нейтральные протяженные комплексы. В настоящей работе в качестве исследуемой была выбрана система $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$. Известно, что добавка CaF_2 приводит к значительному снижению σ даже после добавки первых, незначительных порций [4]. В то же время известно, что наимень-

шее снижение поверхностного натяжения при его добавлении характерно для шлаков, богатых кремнеземом [4], что указывает на конкуренцию образующихся при введении CaF_2 поверхностно-активных образований с кремнекислородными радикалами за адсорбцию на поверхности.

Методика расчета

Основными источниками исходных данных для проведения дальнейших расчетов служили работы [3, 5]. Эти данные использовали для построения зависимостей $\sigma - \ln(c)$. По предельному наклону кривой находили значение площади, приходящейся на одну частицу в приближении монослойной адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = -\partial\sigma/RT\partial\ln(c), \quad (2)$$

$$q = 1/\Gamma_\infty N_a, \quad (3)$$

где q – площадь сечения поверхностного комплекса, м^2 ; Γ – адсорбция вещества на поверхности раздела, $\text{моль}/\text{м}^2$; Γ_∞ – значение предельной адсорбции, $\text{моль}/\text{м}^2$, N_a – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$, моль^{-1} .

На втором этапе работы был выполнен расчет пространственного строения предполагаемых поверхностных комплексов с помощью программы HyperChem7.5 (trial version) в рамках метода молекулярной механики с учетом сил ван-дер-ваальсового и электростатического взаимодействия. Различия в вычисленных для комплексов значениях длин связи Si–O по сравнению с литературными для кристаллической ячейки оксида кремния [6] не превышали 10% и могут быть связаны с отсутствием учета влияния соседних ионов.

Обсуждение результатов

Кривые концентрационной зависимости σ для раствора CaF_2 в расплаве $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ имеют вид, типичный для случая адсорбции на поверхности раздела жидкость–воздух поверхностно-активного

вещества (ПАВ) [7]. Обработка кривых, построенных в координатах $\sigma - \ln(c)$ по формулам (2) и (3), позволила найти значение предельной адсорбции, а по ним – площадь сечения адсор-

бировавшегося комплекса. Вычисленные в данной работе значения предельной адсорбции (табл. 1) были сопоставлены с данными, приведенными в [7] (№ 7–9).

Таблица 1. Значения предельной адсорбции, рассчитанные для различных шлаков

Но-мер шла-ка	Состав шлака	Предельная адсорбция, моль/м ²	Площадь поверхностного сечения комплекса, А ²
1	CaO, SiO ₂ ; R = 0,66	1,72·10 ⁻⁶	96,85
2	CaO–27%, SiO ₂ –31%, FeO–36%, Fe ₂ O ₃ –6%; R = 0,73	2,65·10 ⁻⁶	62,70
3	CaO–55%, Al ₂ O ₃ –45%; R = 1,22	3,16·10 ⁻⁶	52,62
4	CaO, SiO ₂ ; R = 1,00	4,43·10 ⁻⁶	37,50
5	CaO, SiO ₂ ; R = 1,00	3,72·10 ⁻⁶	44,64
6	CaO, SiO ₂ ; R = 1,31	3,65·10 ⁻⁶	45,48
7	*FeO, SiO ₂	2·10 ⁻⁶	83,05
8	*MnO, SiO ₂	3·10 ⁻⁶	55,37
9	*CaO, SiO ₂	4·10 ⁻⁶	41,53

* Значения предельной адсорбции взяты из [7], для шлаков № 7–9 мольная доля SiO₂ составляла 0,4–0,5.

Как показывают результаты расчетов, при повышении основности шлаков CaO–SiO₂–CaF₂ площадь сечения адсорбционного комплекса снижается до достижения определенного предела – примерно 40 А². Разброс данных для различных работ может быть связан, с одной стороны, с трудностью исследования расплавленных шлаков и значительной погрешностью экспериментальных данных, а с другой – с небольшим количеством измерений (обычно не более 4) для каждого состава шлака, что вызвано теми же трудностями.

Для кислого шлака приведенные в [5] кривые $\sigma - \%[C]$ носят почти линейный характер без выраженных «впадин», а соответствующие им кривые в координатах $\sigma - \ln(C)$ не имеют ярко выраженного излома, характерного для основных шлаков (рис. 1). Это может быть объяснено тем, что в кислых шлаках происходит адсорбция на поверхности раздела шлак–воздух для целого набора кремнекислородных анионов с общей формулой Si_xO_y^{z-}, конкурирующих друг с другом за адсорбционные места. Рассчитанная в этих

условиях площадь поперечного сечения поверхностных комплексов, по сути, не имеет смысла, так как она отражает лишь некоторое усредненное значение для различных по размеру поверхностных группировок, соседствующих друг с другом. При повышении основности происходит непрерывное уменьшение степени полимеризации поверхностных комплексов и упрощение их строения до некоторого предела, достигаемого примерно при основности R=1 (для шлаков CaO–SiO₂). Как видно из литературных и расчетных (табл. 1) данных, предельный размер комплекса стремится при этом к величине 38–45 А². Несмотря на упрощенный характер вычислений по формулам (2) и (3), есть основания полагать, что примерное соответствие площадей сечений в различных экспериментах обусловлено присутствием в поверхностном слое одного и того же типа комплексного аниона. Однородность состава поверхностных комплексов для более основных шлаков подтверждается хорошо выраженным перегибом на кривых $\sigma - \ln(C)$ в отличие от аналогичной кривой для кислых шлаков (рис. 1).

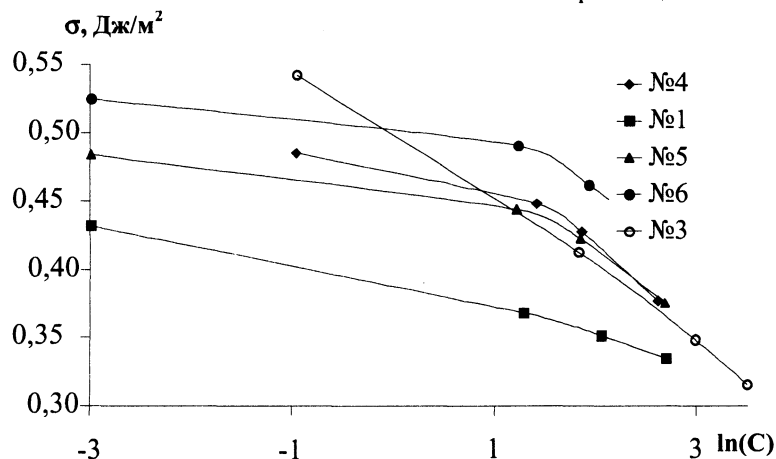


Рис. 1. Зависимость σ от $\ln(C)$, рассчитанная для составов шлаков: №1 – CaO–SiO₂, R=1; №2 – CaO–SiO₂, R=0,66; №3 – CaO–SiO₂, R=1; №4 – CaO–SiO₂, R=1,31; №5 – CaO – 55%, Al₂O₃ – 45%

Исходя из этого, наиболее вероятным представляется присутствие в поверхностном слое комплексных циклических анионов $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ наряду с O^{2-} , F^- , а также частично или полностью замещенных на фтор производных кремнекислородных анионов $\text{Si}_x\text{O}_{2(1-y)}\text{F}_{4y}^z$.

Обоснованием этого предположения могут служить следующие факты.

1. Циклические анионы по сравнению с аналогичными по числу звеньев $-\text{O}-\text{SiO}_2-$ (линейными анионами) обладают меньшим обобщенным моментом (вследствие меньшего объемного заряда), а значит, большей поверхностной активностью (критерий (1)).

2. В области основности от 1,5 до 0,66 для шлака состава SiO_2-CaO имеются лишь 2 типа анионов: $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и SiO_4^{4-} [7]. Присутствие даже значительных количеств F^- не приводит к разрушению кольца $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, что подтверждается образованием циклических анионов $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ при

растворении метасиликата кальция в расплавленном CaF_2 [7].

На поверхности раздела расплав-воздух преимущественно адсорбируются отрицательно заряженные ионы [7], поэтому комплексные анионы в поверхностном слое будут ориентироваться так, чтобы на границе раздела оказалось возможно большее число атомов кислорода, обладающих отрицательным зарядом и значительно большим по сравнению с катионами ионным радиусом. Анион $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ обладает по сравнению с другими циклическими и линейными кремнекислородными анионами структурной особенностью, обуславливающей его большую поверхностную активность: входящие в его состав заряженные атомы кислорода располагаются строго в двух плоскостях по обе стороны от кремниевого остова (рис. 2), о чем свидетельствует расчет его структуры методом молекулярной механики с учетом электростатического и ван-дер-ваальсового взаимодействия.

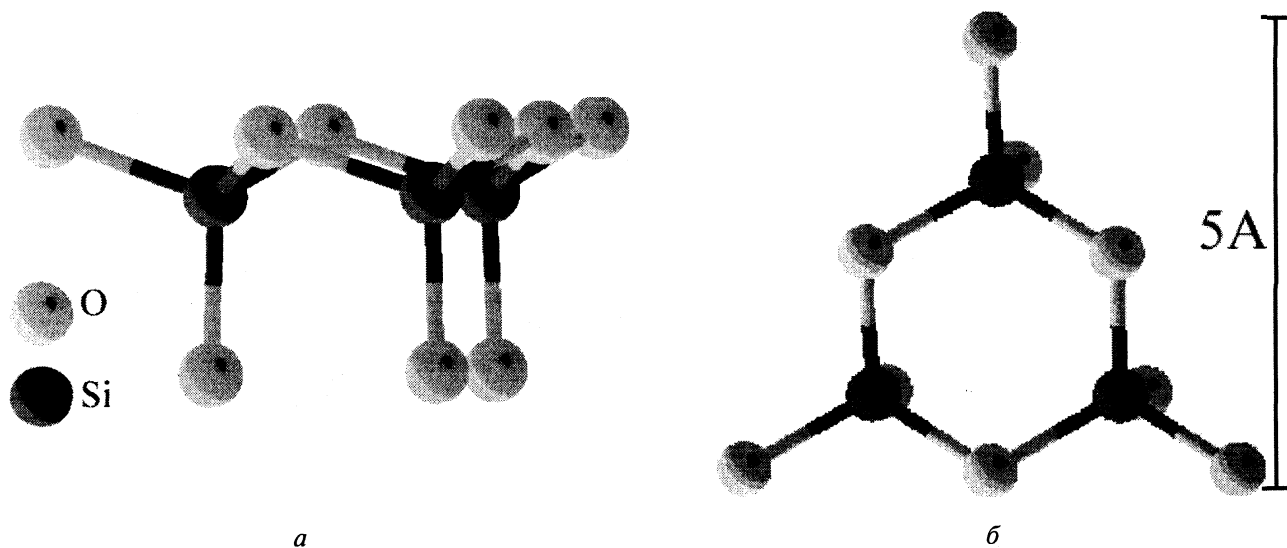


Рис. 2. Структура $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ по результатам расчетов: *a* – вид сбоку, *б* – сечение плоскостью раздела фаз жидкость-газ

Подобный расчет и моделирование были выполнены для циклических анионов $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ и $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ и их линейных аналогов. По сравнению с анионом $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ они обладают большей потенциальной энергией, приходящейся на один фрагмент $-\text{O}-\text{SiO}_2-$. К тому же атомы кислорода в их структуре расположены гораздо более хаотично (рис. 3).

Рассчитанные параметры некоторых кремнекислородных анионов приведены в табл. 2.

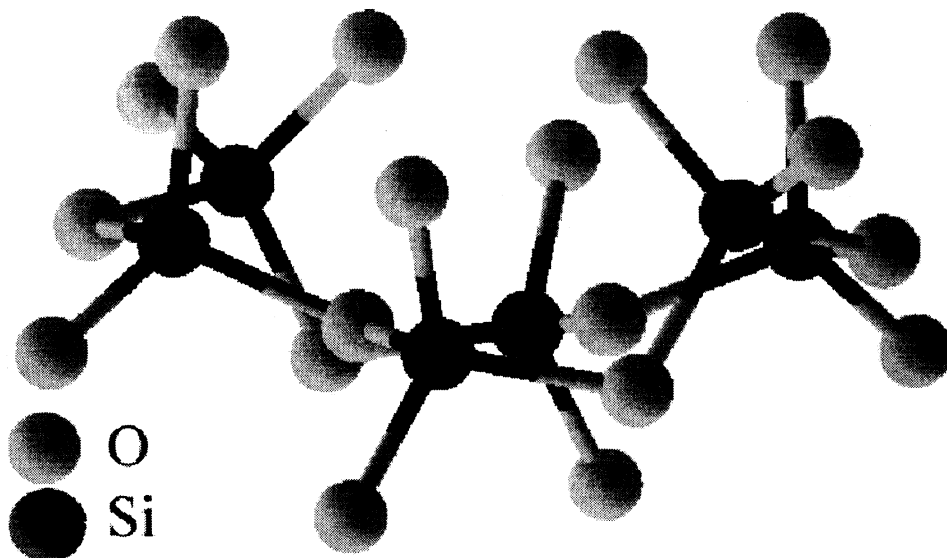


Рис. 3. Структура $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ по результатам моделирования в HyperChem

Таблица 2. Рассчитанные параметры комплексных анионов

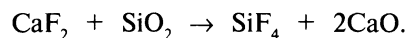
Комплекс	Полная энергия, ккал/моль	Угол, град		
		O-Si-O	O ⁻ -Si-O ⁻	Si-O-Si
SiO ₄ ⁴⁻	1,97·10 ⁻⁴	-	109,5	
Si ₂ O ₇ ⁶⁻ (линейн.)	-0,0678	-	108,7	
Si ₃ O ₁₀ ⁸⁻ (линейн.)	-0,293	107,7	109,8	109,0
Si ₃ O ₉ ⁶⁻	-0,357	110,7	108,3	108,1
Si ₄ O ₁₃ ¹⁰⁻ (линейн.)	-0,330	109,5	109,5	145
Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻	8,77	108,5	106,9 – 108,5	108,9 – 109,8
Si ₆ O ₁₉ ¹⁴⁻ (линейн.)	-5,39	108,9 – 109,2	108,6 – 109,6	107,7 – 111,1
Si ₆ O ₁₈ ¹²⁻	-0,312	107,9 – 110,8	109,2	110,2

Как видно из таблицы, циклический анион Si₃O₉⁶⁻ единственный среди других представителей циклических анионов обладает меньшей суммарной энергией, чем соответствующий линейный аналог, что свидетельствует о предпочтительном формировании циклической, а не линейной структуры для данной степени полимеризации. При расчете энергий комплексных анионов были учтены лишь взаимодействия входящих в их состав частиц, а внешнее влияние катионов и других ионов не учитывалось. При этом по знаку потенциальной энергии видно, что среди небольших циклических анионов сами по себе (т.е. без стабилизации окружающими катионами) устойчивы лишь трехчленные циклы, в то же время более крупные (начиная с $n=6$) будут устойчивы лишь по достижению определенного размера, позволяющего разойтись в пространстве на достаточное расстояние отталкивающимся отрицательно заряженным атомам кислорода. При этом по сравнению с шестичленным циклом трехчленный обладает меньшей энергией, приходящейся на один фрагмент $-O-SiO_2-$, а значит, является более устойчивым. Также не устойчивы сами по себе тетраэдры SiO₄⁴⁻. Все это обосновывает существование в поверхностном слое (где находится мало стабилизирующих заряженные структуры катионов) именно Si₃O₉⁶⁻.

По результатам расчетов циклический анион Si₃O₉⁶⁻ в проекции представляет собой равносторонний треугольник со стороной 5,74 Å и площадью примерно 30 Å² (см. рис. 2, б). При замещении всех концевых атомов кислорода на фтор энергия комплекса изменяется на незначительную величину, а его площадь возрастает на 1 Å².

Таким образом, есть все основания предполагать участие циклических анионов Si₃O₉⁶⁻ либо их частично или полностью фторзамещенных аналогов в снижении поверхностного натяжения расплавов состава CaO-SiO₂, в том числе и в присутствии значительных количеств CaF₂. При этом, конечно, не отрицается адсорбция на поверхности раздела анионов F⁻ и O²⁻, тем более что площадь сечения трехчленных ассоциатов

меньше рассчитанной по уравнениям (1) и (2). Присутствие CaF₂ при этом не разрушает структуру Si₃O₉⁶⁻, в то время как более крупные образования подвергаются распаду на более мелкие. В общем виде этот процесс можно представить схемой



Данный процесс по результатам термодинамических расчетов протекает при любой температуре, а его результатом является переход кислорода из координационной сферы кремния в координационную сферу кальция, что означает его высвобождение из полимерных структур.

Выводы

1. Показана возможность расчета площадей сечений адсорбированных на поверхности комплексов в жидких шлаках состава SiO₂-CaO при основности выше 1.

2. Проведен расчет в рамках метода молекулярной механики строения и энергий возможных кремнекислородных анионов.

3. Сделано и обосновано предположение об участии циклического аниона Si₃O₉⁶⁻ и его фторзамещенных аналогов в снижении поверхностного натяжения шлаковых расплавов CaO-SiO₂-CaF₂.

Литература

1. Ниженко В. И., Флока Л. И., Хиля Г. П. Состав и свойства двойных металлических расплавов железа, кобальта и никеля с медью // Расплавы. 1991. №5. С. 111 – 115.
2. Минаев Ю. А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия, 1984.
3. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: Пер. с англ. Ю. И. Уточкина, В. И. Симонина / Под ред. В. А. Григоряна. М.: Металлургия, 1985.
4. Физические свойства расплавов системы CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂. М.: Металлургия, 1977.
5. Ejima A., Shimoji M. Effect of alkali and alkaline earth fluorides on surface tension of molten calcium silicates // Transactions of the Faraday Soc. 1970. Vol. 66. N. 565. P. 99–106.
6. Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Изв. вузов. Черная металлургия. 2002. №4. С. 60–64.
7. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966.