

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Одним из факторов, определяющих качество выплавляемой стали, является ее чистота по неметаллическим включениям. На практике часто приходится решать задачу удаления из стали твердых включений оксида алюминия за счет растворения их в шлаке.

Рафинирующая способность шлака в этом случае будет определяться насколько активность Al_2O_3 в шлаке отличается от активности насыщения шлака Al_2O_3 .

Поэтому для прогнозирования возможности рафинирования стали от твердых включений Al_2O_3 необходимы данные по активности Al_2O_3 .

Вопрос расчета активности оксида алюминия напрямую связан с вопросом структуры оксидных расплавов, содержащих Al_2O_3 . Акустические исследования расплавов $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3$ доказывают существование в них структур, образованных ионами алюминия, находящимися как в четверной, так и в шестерной координации по кислороду. В первом случае катионы алюминия образуют алюмокислородные тетраэдры, которые по сравнению с кремнекислородными имеют лишний отрицательный заряд. Этот избыточный заряд равномерно распределен по объему тетраэдра. Установлено также, что тетраэдры AlO_4^{5-} склонны к полимеризации.

Другими словами, жидкий Al_2O_3 можно представить как соединение $\text{AlO}[\text{AlO}_2]$, в котором половина атомов алюминия находится в четверной координации по кислороду, а половина – в шестерной.

В алюмосиликатных расплавах два атома алюминия при образовании алюмината кальция равноценны одному атому кремния при образовании силиката кальция [1]. Это связано с тем, что Al_2O_3 диссоциирует в оксидном расплаве на ионы по реакции



и в реакциях образования алюминатов участвует лишь алюминий, находящийся в комплексном анионе AlO_2^- , где соотношение между кислородом и алюминием такое же, как и в SiO_2 между кислородом и кремнием.

Чтобы подтвердить данные теоретические предположения о структуре алюмосиликатных расплавов, для составов шлаков, представленных в таб-

лице, было рассчитано содержание мостикового $n_{O^{\circ}}$ и концевых кислорода n_{O^-} . Построены зависимости « $n_{O^{\circ}} - (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})$ », « $n_{O^-} - (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})$ », которые представлены на рис.1,2.

Таблица

Составы исследуемых шлаков, экспериментальные [2]
и расчетные значения активности оксида алюминия

№	Состав, масс. доля			Активность $AlO_{1.5}$ (эксп.)	Активность $AlO_{1.5}$ (расч.)
	SiO_2	CaO	$AlO_{1.5}$		
1	0,82	0,09	0,09	0,17	0,11
2	0,49	0,15	0,36	0,34	0,46
3	0,54	0,15	0,31	0,33	0,40
4	0,60	0,15	0,25	0,26	0,32
5	0,66	0,14	0,20	0,25	0,25
6	0,71	0,14	0,15	0,15	0,20
7	0,41	0,19	0,40	0,48	0,53
8	0,46	0,20	0,34	0,37	0,47
9	0,36	0,27	0,37	0,32	0,55
10	0,39	0,25	0,36	0,30	0,53
11	0,46	0,32	0,22	0,16	0,37
12	0,48	0,35	0,17	0,10	0,31
13	0,26	0,27	0,47	0,52	0,67
14	0,45	0,44	0,11	0,12	0,20
15	0,21	0,32	0,47	0,59	0,68
16	0,30	0,44	0,26	0,27	0,38
17	0,32	0,47	0,21	0,22	0,30
18	0,37	0,52	0,11	0,13	0,14
19	0,41	0,53	0,06	0,06	0,08
20	0,17	0,49	0,34	0,22	0,37

Как видно эти зависимости имеют строгий линейный характер. Следует отметить, что исключение из суммы $(X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})$ мольной доли Al_2O_3 ($X_{AlO_{1.5}}$) приводит к отсутствию зависимостей « $n_{O^{\circ}} - X_{SiO_2}$ », « $n_{O^-} - X_{SiO_2}$ ».

В рамках полимерной модели, разрабатываемой на кафедре ТМП, получено уравнение, позволяющее рассчитывать активность Al_2O_3 в алюмосиликатных расплавах.

$$\ln a_{AlO_{1.5}} = \ln \left(\frac{K_H^2 \cdot n_{SiO_2}^{1-} \cdot X_{AlO_{1.5}}}{n_{O^{2-}} \cdot (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})} + \frac{1-\alpha}{(X_{CaO} + X_{MgO}) \cdot (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})} \cdot q \right), \quad (2)$$

$$q = X_{CaO} * \ln \left[\left(\frac{K_{CaO-AlO_{1.5}}}{K_{CaO-SiO_2}} \right)^{SiO_2} \right] + X_{MgO} * \ln \left[\left(\frac{K_{MgO-AlO_{1.5}}}{K_{MgO-SiO_2}} \right)^{SiO_2} \right] \quad (3),$$

где N_i – ионные доли, X_i – мольные доли, K_{Π} – константы полимеризации в бинарных силикатных, алюминатных системах [3], α – степень полимеризации.

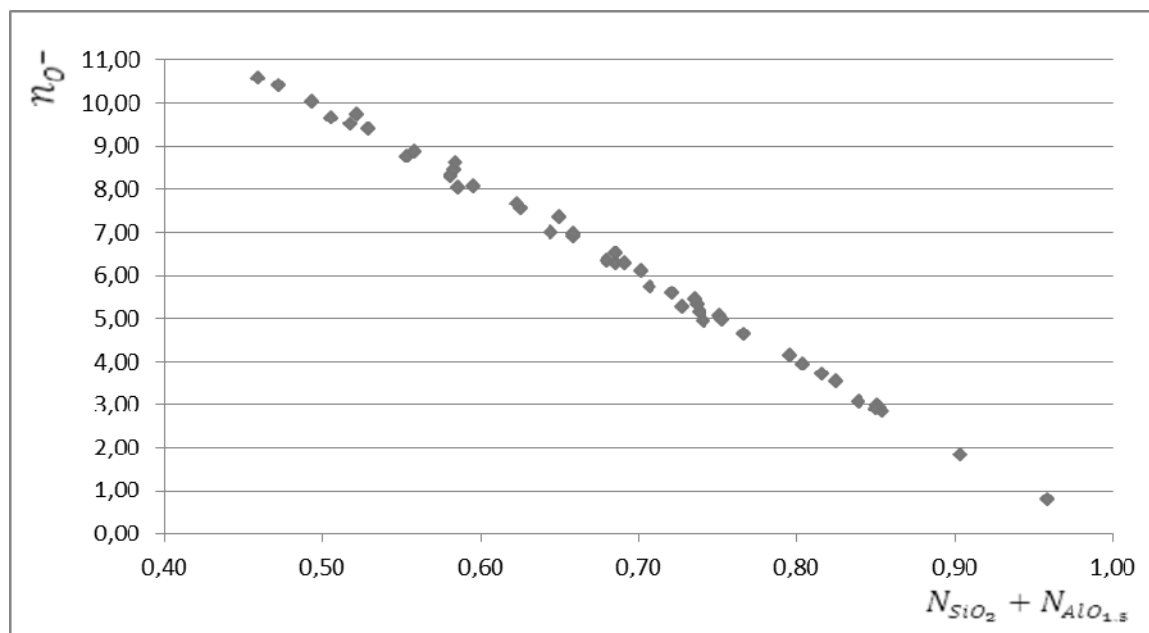


Рис. 1. Зависимость количества мостикового кислорода от суммы мольных долей $N_{SiO_2} + N_{AlO_{1.5}}$ в системе CaO-AlO_{1.5}-SiO₂

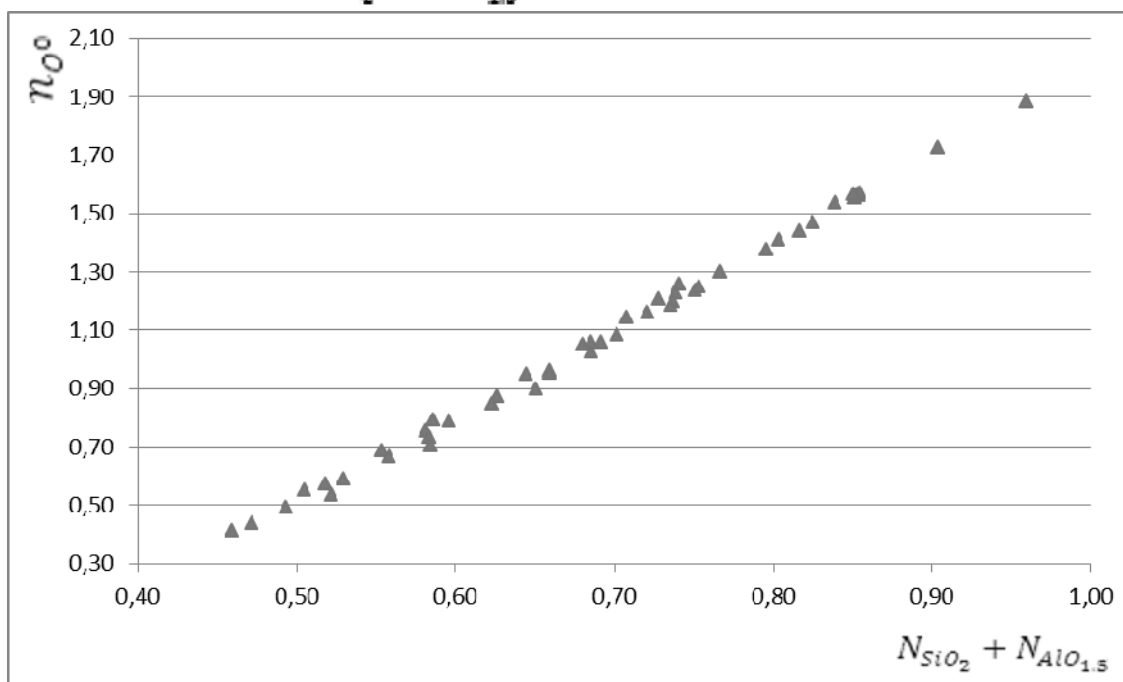


Рис. 2. Зависимость количества конечного кислорода от суммы мольных долей $N_{SiO_2} + N_{AlO_{1.5}}$ в системе CaO-AlO_{1.5}-SiO₂

Однако апробирование уравнений (2) – (3) сдерживалось отсутствием экспериментальных данных по активности оксида алюминия.

В литературе за последнее время появились дополнительные экспериментальные данные по активности Al_2O_3 [2] в расплавах системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Активности компонентов алюмосиликатного расплава определялись по равновесию с металлическими расплавами на основе кремния [2]. Составы исследуемых оксидных расплавов приведены в таблице.

В работе проведен расчет активности Al_2O_3 в расплавах системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Расчет выполнялся по уравнениям (1) – (2). Расчетные значения активности оксида алюминия приведены в таблице, где также приводятся экспериментальные значения активности Al_2O_3 .

Полученные расчетные данные сопоставлены с экспериментальными. Установлено удовлетворительное совпадение сравниваемых данных.

Таким образом, в работе показана возможность применения полимерной модели для прогнозирования активности оксида алюминия в расплавах системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Список использованных источников

1. Новиков В.К., Невидимов В.Н., Топорищев Г.А. Сравнение моделей шлаковых расплавов на примере расчета активности оксидов в многокомпонентной алюмосиликатной системе // Расплавы. 1991. № 1. С. 3–9.
2. Kume K., Morita K., Miki T., Sano N. Activity Measurement of $\text{CaO-SiO}_2 - \text{AlO}_{1.5} - \text{MgO}$ Slags Equilibrated with Molten Silicon Alloys // ISIJ International. V. 40 (2000). № 6. P. 561–566.
3. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Полимерная природа расплавленных шлаков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. 62 с.