

# Poskus ocenjevanja prostih baz z merjenjem pH vodnih raztopin žlinder

UDK: 669.187.28:541.132.3  
ASM/SLA: D11n, V2j

Šimnic M., B. Dobovišek, J. Lamut

S poskusi smo določali bazičnost silikatnih talin sistemov  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  s pomočjo merjenja pH njihovih vodnih raztopin. Žlindre, staljene pri 1873 K in hitro ohlajene, smo zmlili in stresli za določen čas v vodo in merili pH nastalih vodnih raztopin. Ugotovili smo odnos med bazičnostjo in pH. V sistemih  $\text{CaO-SiO}_2$  in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  je ta odnos linearen in z rastočim  $\text{CaO}$  raste. V sistemu  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  pa z naraščanjem vsebnosti baz raste pH vodnih raztopin hitreje, kot se spreminjata  $\text{CaO}$  in  $\text{MgO}$  v talinah.

## UVOD

Leta 1948 je bil objavljen članek,<sup>1</sup> ki poroča o določanju bazičnosti žlinder s pH njihovih vodnih raztopin. Natančnost merjenj je bila  $\pm 0,3$  V, kjer je razmerje med  $\text{CaO/SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ . Metoda je empirična in je osnovana na fizikalnih meritvah v vodni raztopini žlinder. Rezultati pa so odvisni od topnosti in ionizacije žlindrinih sestavin v vodi.

S pH merimo le koncentracijo vodikovih ionov, ki jo povzroča raztapljanje bazičnih sestavin žlindre. Zato je metoda uporabna le za popolnoma homogene žlindre, ker lahko prisotnost neraztopljenih sestavin bistveno spremeni rezultate. Na natančnost merjenj vplivajo še: absorbcija  $\text{CO}_2$  iz zračne atmosfere, temperatura raztopine, pri kateri izvajamo meritve, ter čas mešanja, oz. tresenja suspenzije žlindre in vode. Te pogoje je zato treba držati konstantne, kar pa ni tako lahko. V omenjenem članku razberemo, da je avtorjem uspelo delati s koeficientom korelacije 0,85. Za praktično kontrolo bazičnosti žlindre pa naj bi bila določitev v meji  $\pm 0,15$  V (bazičnosti). Temu pogoju pa je ustrezalo le 32 % preiskanih žlinder.

Poleg navedenih pogojev, ki vplivajo na pH vodnih raztopin žlinder, oz. na pravilnost rezultatov, so le-ti odvisni še od strukture ohlajenih žlinder in s tem tudi od načina hlajenja. V praksi žlindre niso ravnotežne in zato tudi ne homogene. Med ohlajanjem lahko zato kljub enaki kemični sestavi zaradi različnih kristalizacijskih poti dobimo žlindre, ki se po strukturi razlikujejo med seboj. Končno pa tudi ohlajene žlindre nimajo enake dejanske sestave kot staljene.

Kljub temu, da v opisanem članku<sup>1</sup> reproduktivnost in natančnost rezultatov ni ohrabrujoča, smo vendar menili, da nam lahko te vrste raziskava koristi pri vrednotenju metalurških žlinder, saj mora biti topnost bazičnih sestavin žlindre v vodi v določeni relaciji do njihove aktivnosti v njih.

Za oceno rekreacijske sposobnosti žlinder moramo delati številne poskuse pri visokih temperaturah. Taki poskusi so dragi in zamudni. Za obratno prakso pa želimo poznati bazičnost, oziroma reakcijsko sposobnost žlinder takrat, ko izdelujemo jeklo. Večina poskusov določanja reaktivnosti, oziroma reakcijske sposobnosti žlinder pa je vezana na študij poteka reakcij med žlindrami in jeklom, kar je zamudno. Ena od možnosti je tudi, da določimo mineralno paragenezno žlinder in z njeno pomočjo sklepamo na njihovo bazičnost, oziroma reaktivnost.<sup>2</sup>

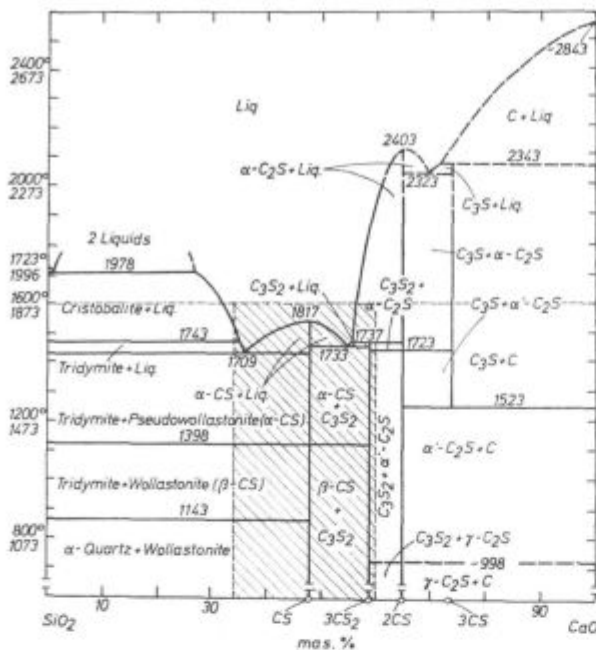
## PRIPRAVA ŽLINDER

Po programu raziskav smo merili pH vodnih raztopin žlinder. Vzorce žlinder za določanje prostih baz smo pripravili iz sintetičnih surovin. Zmesi določene sestave smo stalili v grafitnih lončkih in jih nato homogenizirali pri 1873 K. V večini primerov smo žlindre pretaljevali dvakrat, da smo dobili bolj homogeno raztopino. Žlindre smo hladili v enem primeru hitro in v drugem počasi. Hitro smo jih hladili tako, da smo jih vlili v železno kokilo, počasi pa tako, da smo jih ohlajali v segretem grafitnem lončku, v katerem smo jih stalili. Različne hitrosti ohlajanja smo uporabljali zato, da smo ugotavljali, kako vpliva način vzorčenja žlinder na oceno bazičnosti. Študirali smo odnos med pH in razmerjem  $\text{CaO/SiO}_2$  v čistem sistemu  $\text{CaO-SiO}_2$  in razmerjem  $\text{CaO} + \text{MgO/SiO}_2$  ter  $\text{CaO/SiO}_2$  v sistemih  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

### Sistem $\text{CaO-SiO}_2$

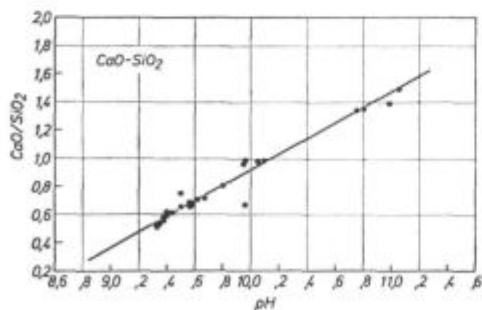
Področje, iz katerega smo izdelali vzorce žlindre, je označeno na faznem diagramu na sliki 1.

Sestavine talin so bile v območju bazičnosti med 0,51 in 1,49. Rentgenska analiza dvakrat taljene in počasi hlajene žlindre s sestavo  $\text{CaO} - 57,72$  in  $\text{SiO}_2 - 42,25$  mas. % je pokazala, da sta v žlindri samo kremen in wollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ).



Slika 1  
Sistem CaO-SiO<sub>2</sub> z vrisanim področjem uporabljenih talin  
Fig. 1  
CaO-SiO<sub>2</sub> system with the marked region of applied melts

V strnjem stanju nismo dobili vseh faz, ki smo jih pričakovali glede na ravnotežni fazni diagram. Sestave sintetičnih žlinder, ki smo jih uporabljali za poskuse, so bile v področju dikalcijevega — trikalcijevega silikata in wollastonita, našli pa smo poleg prej omenjenih spojin le sledove dikalcijevega silikata. Staljene žlindre tega sistema so po literarnih podatkih v koncentracijskem območju med 2 CaO · SiO<sub>2</sub> in CaO · SiO<sub>3</sub> po ionski teoriji sestavljene iz ionov Ca<sup>2+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup> in O<sup>2-</sup>, kar bi ustrezalo obema gornjima spojinama.<sup>4</sup> Pri ne dovolj počasnem hlajenju pa ostane struktura staljenih žlinder delno tudi v trdnem stanju. Zato tudi difraktogram žlindre ne ustreza ravnotežno izločenim fazam. V staljenih žlindrah kemičnih spojin ni, vsaj ne v kemijskem — stehiometričnem smislu, pač pa lahko sprejme-



Slika 2  
Sistem CaO-SiO<sub>2</sub>. — Odvisnost pH vodne raztopine v odvisnosti od bazičnosti talin  
Fig. 2  
CaO-SiO<sub>2</sub> system: Relationship between the pH of water solutions and the basicity of melts

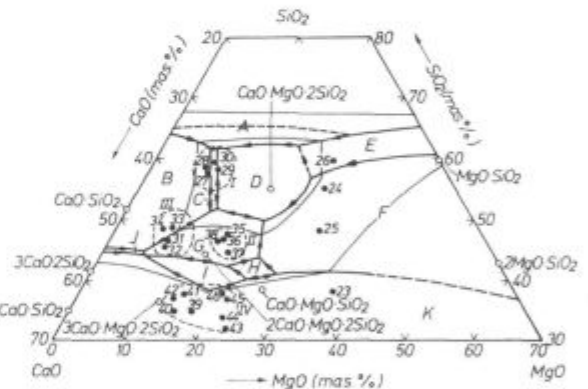
mo, da se določeni ioni zbirajo v skupine, po sestavi podobne omejenim spojinam. Pripomniti je treba še, da med počasi in hitro hlajenimi talinami tega sistema nismo dobili bistvenih razlik v strukturi. Vendar gre pri hitrem določanju bazičnosti za določanje dejanske bazičnosti žlinder pri 1873 K, ne pa za določanje bazičnosti žlinder v ravnotežnem stanju.

Gram zmletega vzorca, presejanega skozi sito 0,060 DIN, smo digerirali 10 minut s 100 mm<sup>3</sup> prekuhane destilirane vode. Po tem času smo vzorec filtrirali, ga dobro sprali z destilirano vodo in določili pH vrednost. Rezultate teh meritev kaže slika 2. Najmanjša vrednost pH je bila 7,8, najvišja pa 12. CaO tvori kalcijev hidroksid, ki se delno topi v vodi. Koncentracijo OH ionov v vodi določimo z merjenjem pH. Topnost kalcijevega hidroksida je pri 283 K enaka 0,131 g, pri 353 K pa le 0,07 gramov na 1 dm<sup>3</sup>. Med bazičnostjo žlinder in pH obstaja medsebojna zveza, ki jo kaže diagram na sliki 2.

Z rastočo bazičnostjo raste pH vodne raztopine linearno, dobljeni rezultati pa veljajo za območje med bazičnostjo 0,5 do 1,5.

Sistem CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

Slika 3 kaže ravnotežni fazni diagram CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> z vrisanimi področji sestave žlinder, s katerimi smo delali poskuse.<sup>4</sup>



Slika 3  
Sistem CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> — področje homogene taline pri 1873 K z vrisanimi sestavami naših preizkušancev  
Fig. 3  
CaO-SiO<sub>2</sub> system: Region of homogeneous melt at 1873 K with the marked compositions of samples

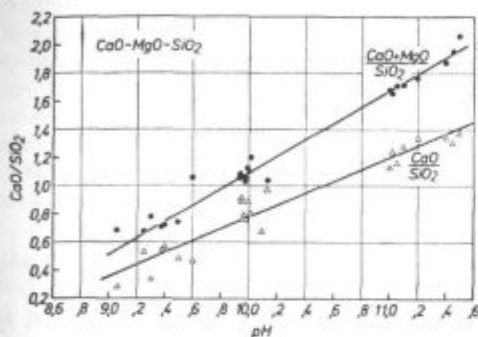
Tudi te žlindre so bile pripravljene pri 1873 K. Žlindre so bile izbrane tako, da se nahajajo v skoraj celotnem področju homogene taline pri 1873 K. V prvem območju naj bi prevladovala diopsid in wollastonit, v drugem (II) wollastonit in akermanit, v tretjem (III) akermanit, v področju (IV) pa CaO-MgO · SiO<sub>2</sub> — periklas. Ostale žlindre so po analizi na področjih med 20—35 % MgO in do okrog 20 % CaO.

Rentgenska analiza žlindre tega tipa s CaO — 26,06, MgO — 35,12 in SiO<sub>2</sub> — 28,26, t. j. z bazičnostjo CaO + MgO/SiO<sub>2</sub> = 1,59, oziroma s CaO/

$/\text{SiO}_2 = 0,68$ , ki je bila enkrat taljena in hlajena počasi, je pokazala, da je v njej pretežni del CaO in MgO vezan na akermanit in monticellit.

Dodatek MgO je povzročil, da ima žlindra nižje tališče, kot žlindra brez MgO. Obenem pa se porabi ves CaO in MgO za tvorbo spojin CaO . MgO . SiO<sub>2</sub> in 2 CaO . MgO . 2 SiO<sub>2</sub>, ki se slabše topita v vodi od čistih kalcijevih silikatov. V takih žlindrah tudi ni prostega CaO. V primerih, da je sestava žlindre v kislem območju, dobimo pri hitrem ohlajanju steklasto strjeno žlindro, ki vsebuje še kremen. Rentgenska analiza je pokazala veliko amorfne snovi in šele začetek kristalizacije.

Naslednja slika kaže odvisnost pH od bazičnosti žlinder.



Slika 4  
Odvisnost pH vodne raztopine talin sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> od razmerja  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$  in  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ .

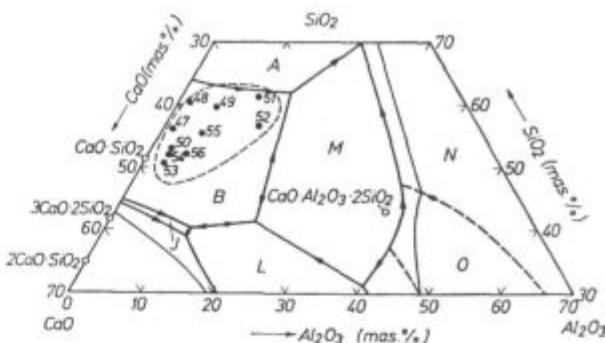
Fig. 4  
Relationship between the pH of water solutions of the melts of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system and the  $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratios

Če vzamemo za primerjalno stanje binarni sistem CaO-SiO<sub>2</sub>, je v trikomponentnem sistemu CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> s povečano bazičnostjo CaO + MgO/SiO<sub>2</sub>, ki gre na račun zamenjave CaO z MgO, krivulja, ki kaže odnos med pH vrednostjo vodne raztopine in bazičnostjo, pomaknjena v levo, kar pomeni, da je bazičnost višja pri enakem pH, oziroma v primerjavi s čistim sistemom CaO-SiO<sub>2</sub> je bazičnost in tudi reakcijska sposobnost take žlindre nižja. Na sliki je narisana še krivulja za odvisnost pH od razmerja CaO/SiO<sub>2</sub> za iste taline. Ta krivulja se bolj približuje krivulji za primerjalni čisti sistem CaO-SiO<sub>2</sub>, kar kaže, da se MgO zelo slabo raztoplja v vodi. Njegova topnost je 0,00062 g/mm<sup>2</sup> pri 283 K, oziroma 0,0086 g/mm<sup>3</sup> pri 303 K.<sup>5</sup>

Sistem CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sintetične taline sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so pripravljene tako, da je bila njihova bazičnost, oziroma razmerje med CaO in SiO<sub>2</sub> od 0,6 do 0,99. Področje sestave žlinder je narisano v ustreznem faznem diagramu.

Žlindre se po analizi nahajajo v področju pseudowollastonita. Večina žlinder je strjena steklasto, v talini pa smo našli wollastonit in anortit CaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2 SiO<sub>2</sub>.

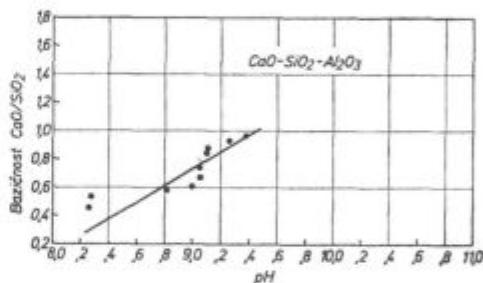


Slika 5  
Sistem CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> — področje homogene taline pri 1873 K z vrisanimi sestavami naših talin

Fig. 5  
CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system: Region of homogeneous melt at 1873 K with marked compositions of melts

Pri teh žlindrah smo dobili odnos med odnosom CaO/SiO<sub>2</sub> in pH, kot kaže slika 6.

Krivulja, ki kaže to odvisnost, je v celoti pomaknjena proti levi, kar pomeni, da kaže za enako bazičnost CaO/SiO<sub>2</sub> nižje vrednosti za pH. To je, da je CaO v teh žlindrah močneje vezan kot v čistih žlindrah sistema CaO-SiO<sub>2</sub>.



Slika 6  
Odvisnost pH vodne raztopine talin sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> od razmerja  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$

Fig. 6  
Relationship between the pH of water solutions of the melts of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system and the  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio

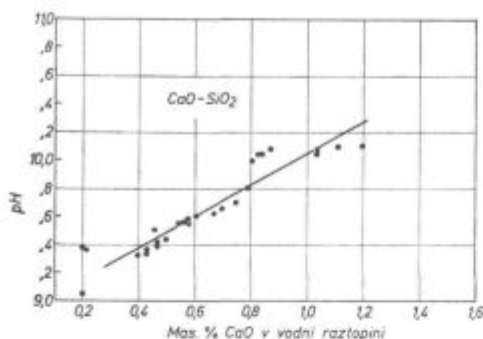
### ZAKLJUČKI

Raziskave so pokazale, da obstaja zveza med bazičnostjo silikatnih talin in pH njihovih vodnih raztopin. V sistemu CaO-SiO<sub>2</sub> je ta odvisnost še posebno izrazita. Podobno odvisnost smo ugotovili tudi v sistemu CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, v katerem je edina v vodi topna bazična komponenta CaO. V sistemu CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> pa ti odnosi niso več tako jasni. Gre namreč za vpliv MgO na raztapljanje CaO v vodi. MgO se slabše topi v vodi kot CaO. To dokazujejo tudi rezultati na sliki 4 v primerjavi z rezultati na sliki 2.

Da bi ugotovili, kolikšen je vpliv MgO, smo vodne raztopine sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> titrirali enkrat z n/10 HCl in določili vsoto »baz«, raztopljenih v vodi kot (CaO)<sup>+</sup>. Posebej pa smo še del

te raztopine titrirali s  $KMnO_4$  in določili ustrezni % CaO. Rezultate teh meritev kažeta sliki 7 in 8.

V čistem sistemu  $CaO-SiO_2$  je odnos med dobljenim »prostim« CaO in pH skoraj linearen. Z naraščanjem CaO v raztopini raste pH, oziroma

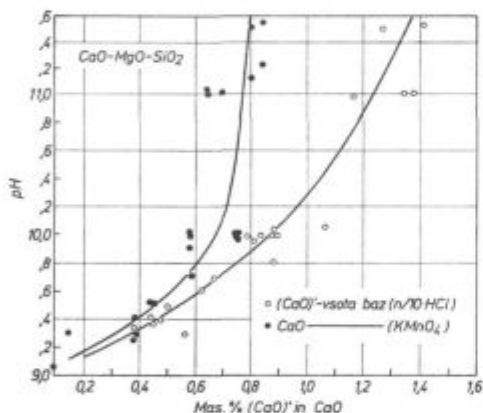


Slika 7

Odvisnost pH vodne raztopine talin sistema  $CaO-MgO-SiO_2$  od »vsote baz« (CaO) vodne raztopine in od čistega CaO v njej

Fig. 7

Relationship between the pH of water solutions of the melts of the  $CaO-MgO-SiO_2$  system and »the sum of bases« (CaO)' of water solutions, and the pure CaO in them



Slika 8

Odvisnost pH vodne raztopine talin sistema  $CaO-SiO_2$  od vsebnosti CaO v njej

Fig. 8

Relationship between the pH of water solutions of the melts of the  $CaO-SiO_2$  system and the CaO content in water solutions

alkalnost vode. Med vsoto baz, določeno s HCl, in vsebnostjo CaO, določeno s  $KMnO_4$ , skoraj ni razlik.

V sistemu  $CaO-MgO-SiO_2$  pa se obe vrednosti močno razlikujeta. Iz rezultatov na sliki 8 se vidi, da z naraščanjem (CaO)' in (CaO) v vodni raztopini pH ne raste več linearno, kot v čistem sistemu  $CaO-SiO_2$ , ampak hitreje, kot se spreminjata omenjeni koncentraciji. Za enako vrednost pH je (CaO)' višji od (CaO) ali pri enaki koncentraciji »vsote baz« in čistega CaO v vodni raztopini je pH vodne raztopine za »vsoto baz« nižji kot za čisti CaO. Med pH = 9,0 do 9,6 sta (CaO)' in (CaO) v vodni raztopini skoraj enaka. Do njuni vsebnosti 0,6 mas. % je tudi razlika v pH relativno majhna. Pri višjih pH (9,6 do 11,6) pa močno naraste (CaO)', medtem ko postaja delež čistega (CaO) relativno vse manjši. Primerjava s čistim sistemom na sliki 7, kjer je v vodni raztopini le čisti (CaO), kaže, da je v sistemu  $CaO-MgO-SiO_2$  vpliv CaO na pH bistveno močnejši, kot je v čistem sistemu  $CaO-SiO_2$  in da je v tem primeru CaO odločilna sestavina, ki vpliva na bazičnost silikatnih žlinder.

Raziskave so še pokazale, da je reproduktivnost meritev razmeroma slaba in bi bilo treba te raziskave nadaljevati pri čistih sistemih in izboljšati metode dela. Metoda določanja bazičnosti s pH je zanimiva, posebno še, ker je hitra in poceni. Seveda jo je treba izpopolniti eksperimentalno in čimbolj odpraviti v uvodu navedene vplive.

Literatura

1. Smith W. A., J. Monaghan, V. Hay: Rapid Estimation of Slag Basicity. J. of the Iron and Steel Institute, okt. (1948), 121—130.
2. Trojer F.: Die Schnellbestimmung der Basizität der basischen S. M. — Schlacken mit Hilfe ihrer Mineral-Paragenesis. Radex-Rundschau Heft 1/2 (1948), 27—37.
3. Levin E. M., C. R. Robbins, H. E. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists-Second Edition. Amer. Cer. Soc. (1969).
4. Nguem van Lok: Struktura i termodinamičeskie karakteristiki rasplavov  $CaO-SiO_2$ . Izv. vuz. Černaja Metallurgija, 3. (1981), 26—29.
5. Hodman C. D., Weast R. C., S. M. Selby: Handbook of Chemistry and Physics. Chem. Rubber Publ. Cleveland-Fortieth Edition.



## ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wird ein Versuch der Bestimmung der Basizität der silikatischen Schmelzen der Systeme CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> und CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> mit Hilfe der pH Messung deren Wasserlösungen behandelt. Die Untersuchungen bestätigten das Bestehen der Verbindung zwischen der Basizität der silikatischen Schmelzen und den pH Wert die im reinen System CaO-SiO<sub>2</sub> besonders ausgeprägt ist. Eine ähnliche Abhängigkeit zeigt das System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

SiO<sub>2</sub> in welchem die einzige im Wasser lösliche Komponente CaO ist. Im System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> ist dieses Verhältniss nicht mehr so klar. Während dem im reinen System CaO-SiO<sub>2</sub> das Verhältniss zwischen dem Freien CaO und dem pH Wert der Wasserlösung linear ist, wächst dieser im System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> nicht mehr linear mit dem Zunehmen der Basen, sondern schneller als die Änderung der MgO und CaO Konzentration im silikatischen Schmelzen.

## SUMMARY

Paper presents trial experiments to determine the basicity of silicate melts of CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, and CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> systems by measuring pH of their water solutions. The investigations showed the correlation between the basicity of silicate melts and the pH which is especially evident in the pure CaO-SiO<sub>2</sub> system. Similar relationship was obtained also in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

since the only basic component soluble in water is CaO. In the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system this correlation is no more so clear. While the correlation in the pure CaO-SiO<sub>2</sub> system between the »free« CaO and the pH of the water solution is linear, this correlation in the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system shows positive deviation from the linearity, i. e. pH increases faster than the concentrations of CaO and MgO in the silicate melt.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрено опытное определение основности силикатных расплавов систем CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> измерением pH их водных растворов. Исследования показали, что существует связь между основностью силикатных расплавов и pH, что особенно выражено в чистой системе CaO-SiO<sub>2</sub>.

Подобную зависимость имеет также система CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, в которой только одна основная компонента, а именно CaO

растворяется в воде. В системе CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> это отношение выражено недостаточно.

Между тем как в системе CaO-SiO<sub>2</sub> отношение между »свободным« CaO и pH водного раствора линейное это не определено в системе CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> с повышением основностей но, что касается изменения концентрации MgO и CaO в силикатных расплавах, протекает быстрее.