

Žlindre so staljene mešanice kovinskih oksidov in silikatov, včasih pa so prisotni tudi fosfati in borati. Nekatere žlindre lahko vsebujejo tudi sulfide, karbide in halide.

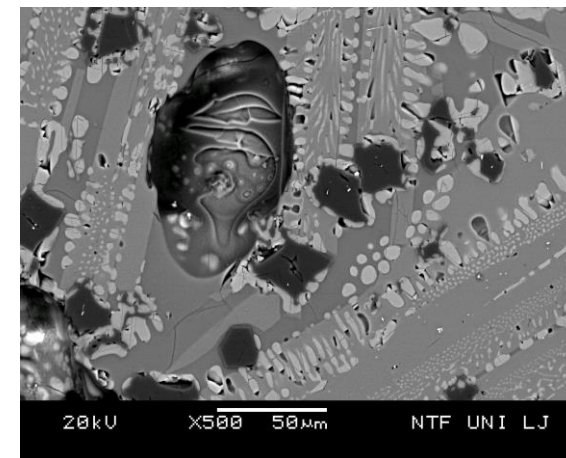
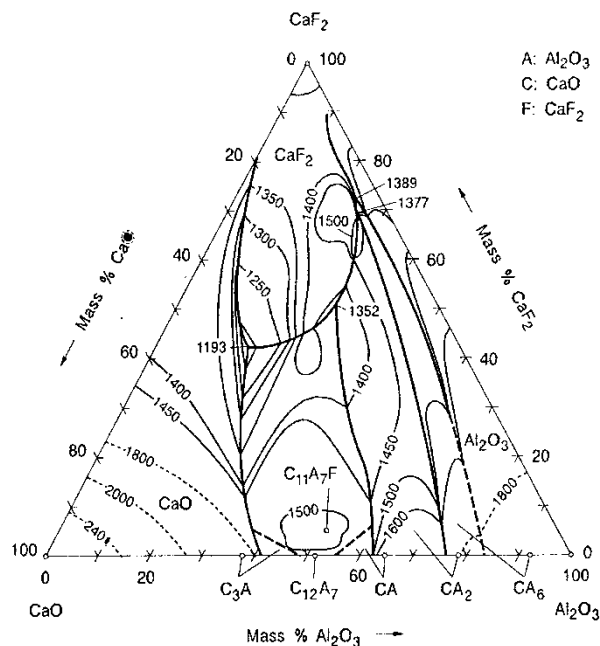
Nastanek: - iz koncentrata (rude, praženca, sintra)

- iz talil (apno, dolomit, kremen, boksit, železova ruda,...)

Študij žlinder bo osredotočen na dva ternerna sistema, t.j.  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ .

Odnosi med žlindrami in ognjevarnimi gradivi (sestoje iz oksidov manj žlahtnih kovin:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , magnezit  $\text{MgO}$ , apno, kromov oksid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lahko tudi ogljik in  $\text{SiC}$ ).

ŽLINDRE:	žindra	dodatek $\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaF}_2$
SL7		20% $\text{SiO}_2$	21,5	26,9	0,159	0,159	23,7	2,39	25,3

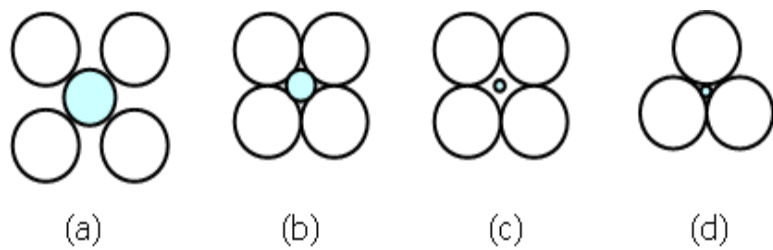


## STRUKTURA ŽLINDER

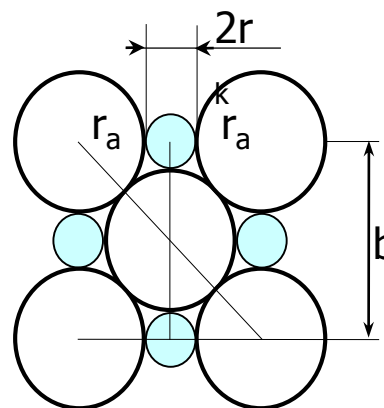
Struktura čistih oksidov se spreminja glede na dimenzije kationov in anionov ter vrste vezi med njimi.

### a) Vpliv velikosti ionov na strukturo

Struktura trdnega oksida je relativno enostavna. Kovinski kationi so obkroženi s kisikovimi ioni v trodimenzionalni kristalni mreži. *Paulingov prvi zakon* dokazuje, da je v gosto zloženi strukturi vsak kation obkrožen z maksimalnim številom kisikovih anionov. To število se imenuje koordinacijsko število in zavisi le od odgovarjajočih velikosti in nabojev anionov in kationov.



Mejno razmerje  $r_a > r_k$  za stabilne strukture lahko določimo glede na geometrijo.



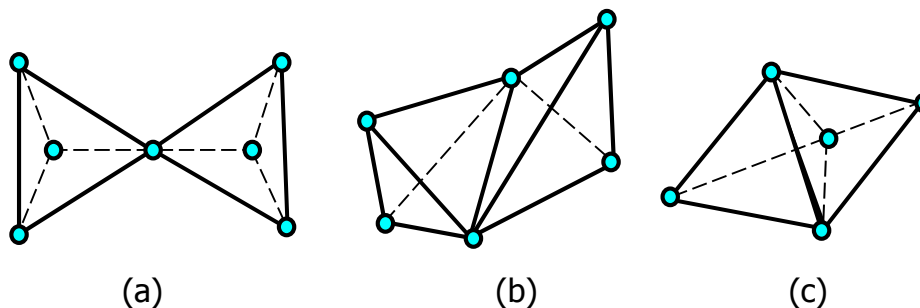
Oktaedrična mejna struktura

\*

Tabela kaže razne strukture z odgovarjajočimi koordinacijskimi števili in razmerji  $r_k/r_a$ .

Struktura	Koordinacijsko število	Razmerje $r_k/r_a$	Primeri
Kubična	8	1 – 0,732	
Oktaedrična	6	0,732 – 0,414	CaO, MgO, MnO, FeO
Tetragonalna	4	0,414 – 0,225	SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Trikotna	3	0,225 – 0,155	

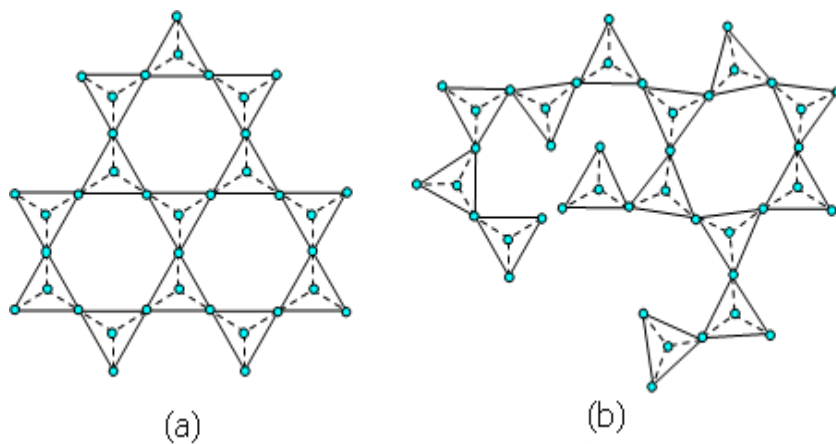
Kationi večjih radijev (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) v oksidih imajo oktaedrično strukturo s koordinacijskim številom 6. Oksidi manjših kationov (Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, Al<sup>3+</sup>, itd.) imajo tetraedrično strukturo. Obstojajo tri možni načini nastopanja elementarnega SiO<sub>2</sub>: stik s ploskvijo (c), s stranico (b) in z vrhom (a).



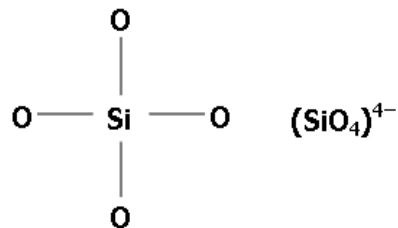
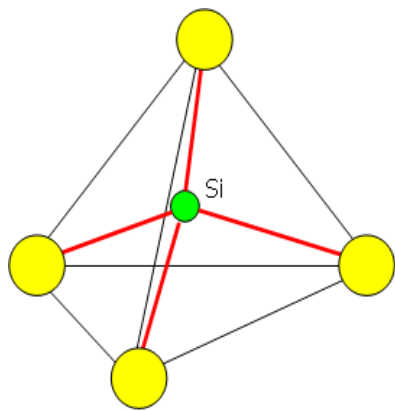
Silicijev atom je povezan s 4 atomi kisika. Vsak kisikov atom pa je povezan z dvema silicijevima atomoma, kar narekuje strukturno formulo  $(\text{SiO}_2)_n$  ali enostavneje  $\text{SiO}_2$ .

Med taljenjem se poruši kristalna mreža, ionske vezi so v staljeni fazi prekinjene zaradi toplotne agitacije.

Če so vezi med kationi in anioni zelo močne, kot je to n.pr. pri  $\text{SiO}_2$ , ostane tetraedrična kristalna mreža nespremenjena med taljenjem.



Struktura  $\text{SiO}_2$ : (a) trden, (b) staljen

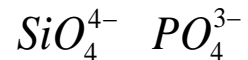


Silicijev atom je obkrožen s 4 atomi kisika v tetragonalni strukturi

## **b) Tipi vezi v žlindrah**

V oksidnih žlindrah ne obstoje čiste ionske ali čiste kovalentne vezi. Delež vezi se zmanjšuje od  $\text{Na}_2\text{O}$  do  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

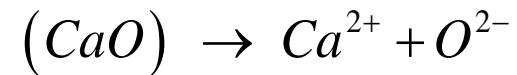
1. Oksidi kot sta  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  tvorijo močno kovalentno vez in pri disociaciji razpadejo na anione kot sta:



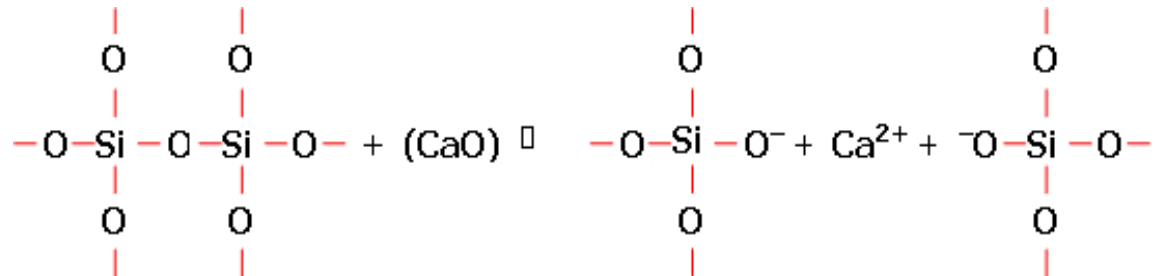
Pri žlindrah se zaradi tega tvori heksagonalna mreža. Tako se imenujejo ti oksidi "tvorci mreže" ali kisli oksidi.

2. Če ogrevamo okside prve skupine do tališča, se le-ti pojavijo v tekoči žlindri kot enostavni ioni (npr.  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{O}^{2-}$ ). Imenujemo jih "rušilci mreže", saj porušijo heksagonalno mrežo oz. strukturo  $\text{SiO}_2$ , ko z njo reagirajo. Vsi ti so bazični oksidi.

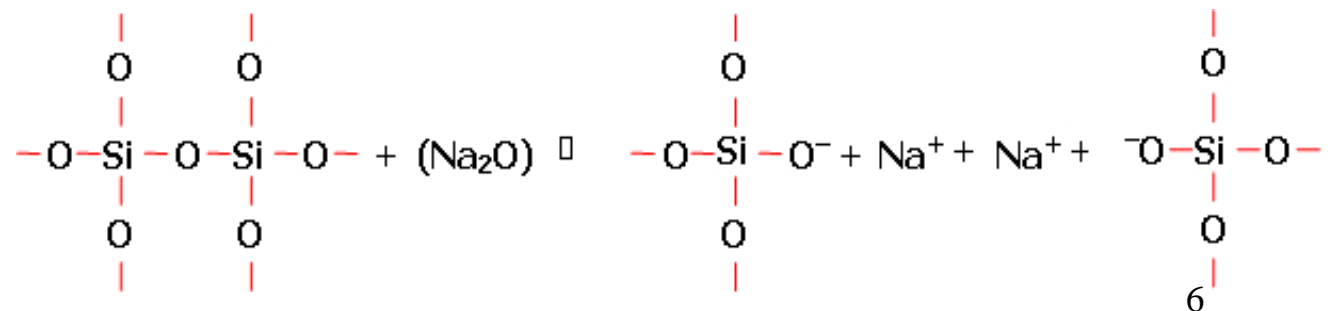
Kot bomo videli, je večina žlinder silikatnih. Če dodamo k heksagonalni mreži  $\text{SiO}_2$  bazični oksid, se bodo tvorili enostavni ioni. Primer za  $\text{CaO}$ :



Porušitev heksagonalne strukture zaradi vključitve  $\text{CaO}$ :



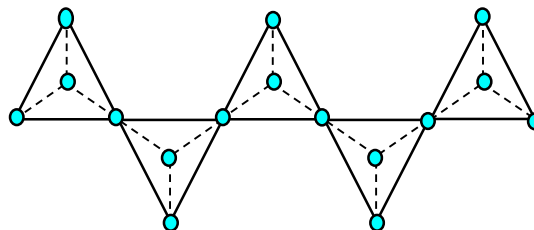
Reakcija z alkalno bazo  $\text{Na}_2\text{O}$ :



## Vpliv bazičnih oksidov na silikatno strukturo

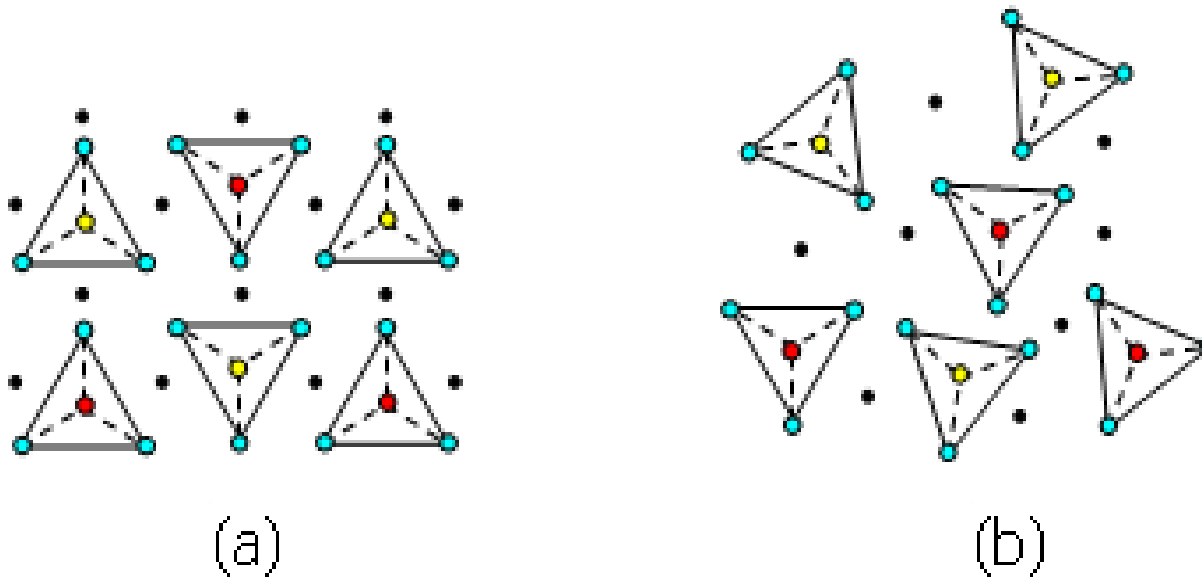
O/Si	Formula	Struktura
2/1	$\text{SiO}_2$	tetraedri tvorijo popolno heksagonalno strukturo
5/2	$\text{MeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	ena vez z vrhom se poruši
3/1	$\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$	dve vezi z vrhom se porušita
7/2	$3\text{MeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	tri vezi z vrhom se porušijo
4/1	$2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$	štiri vezi z vrhom se porušijo

Če se med tetraedri, ki so povezani z vrhom, ločita dva vrhova, nastane vlaknata struktura piroksena  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Tak tip mreže ima azbest.


 Vlaknata struktura piroksena  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

Fajalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{O}/\text{Si} = 4$ ) je železov silikat, kjer so vsi vrhovi tetraedrov v heksagonalni strukturi "prizadeti" oz. premaknjeni.

Vidimo lahko, da so vsi tetraedri ločeni z  $\text{Fe}^{2+}$  – ioni.



- železo
- kisik (gornji vrh)
- kisik (spodnji vrh)

Struktura fajalita: (a) trden; (b) staljen



## LASTNOSTI ŽLINDER

### *Električna in toplotna prevodnost*

Temperaturna odvisnost električne prevodnosti:  $\ln \kappa = -\frac{E_a}{RT} + A$

$\kappa$  ---- specifična prevodnost [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$E_a$  --- aktivacijska energija

$A$  ---- faktor frekvence

Ovrednotenje aktivacijske energije:  $\kappa = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Po izpeljavi:  $E_a = -R \cdot \frac{d(\ln \kappa)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$

Električna prevodnost je merilo za ioniziranje žlinder.

\*

## Viskoznost žlinder

Viskoznost žlinder zavisi predvsem od dveh faktorjev: sestave in temperature. Viskoznost žlinder določene sestave  $\eta$  pada eksponentno z višjo temperaturo:

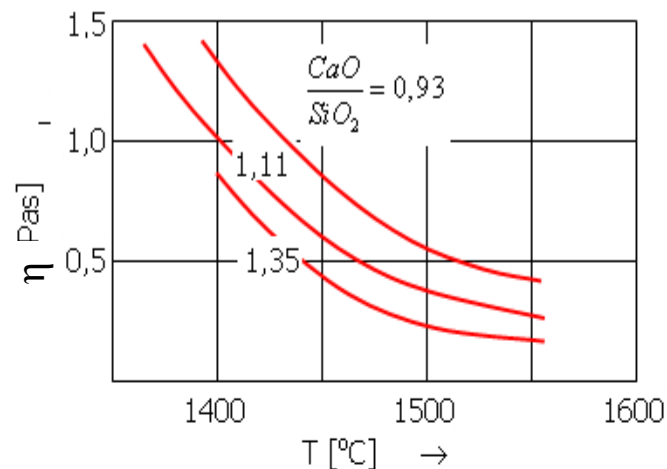
$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

A --- konstanta,

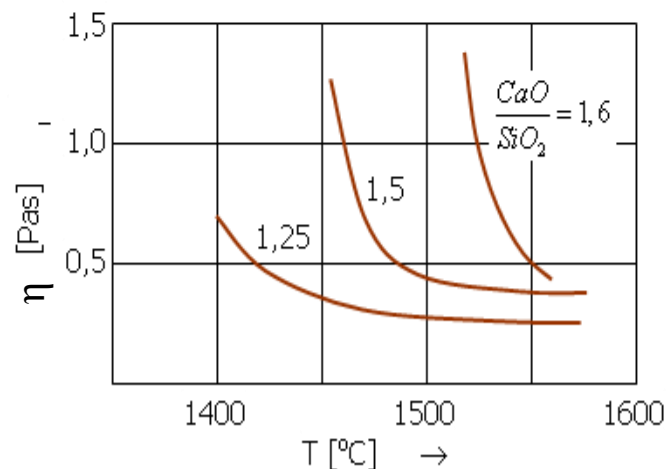
$E_\eta$  --- aktivacijska energija viskoznega toka žlindre

Padec viskoznosti staljenega kremenca  $\text{SiO}_2$  v odvisnosti od temperature je majhen, kar pomeni, da je *aktivacijska energija*  $E_\eta$  za viskozni pretok velika.

\*

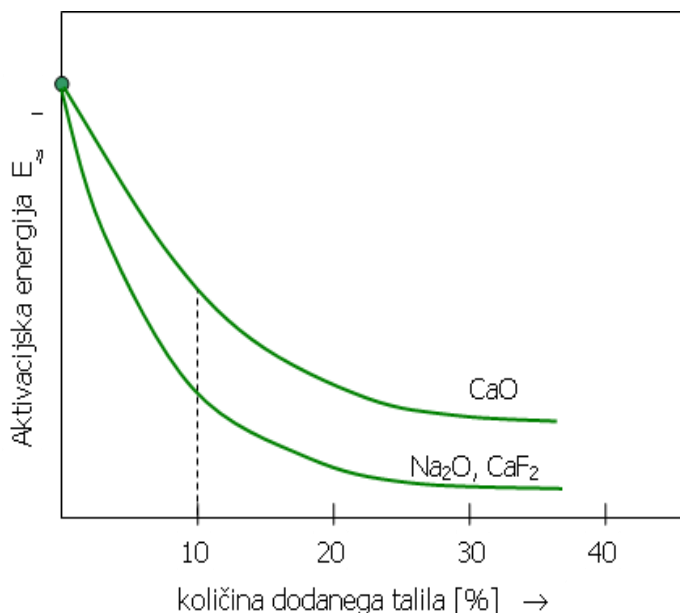


Viskoznost kislih plavžnih žlinder



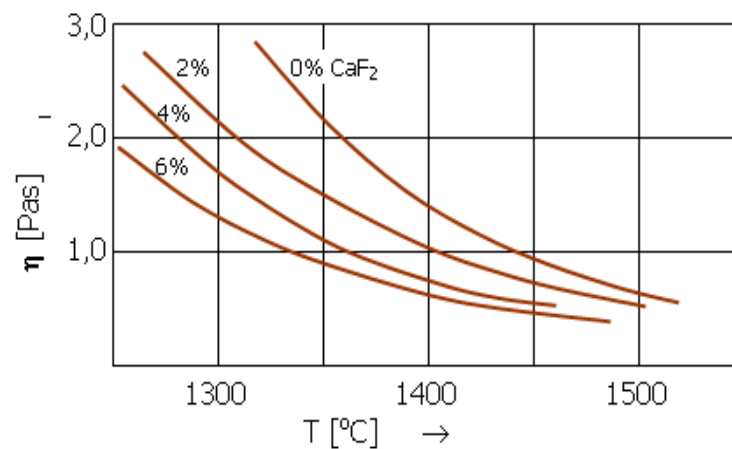
Viskoznost bazičnih plavžnih žlinder

CaF<sub>2</sub> je talilo tako za kisle kot za bazične žlindre, vendar je njegov vpliv večji pri bazičnih žlindrah. Vpliv CaF<sub>2</sub> se kaže na moči (F<sup>-</sup>) – ionov, da porušijo strukturo ter na nizko tališče nedisociiranega CaF<sub>2</sub>.

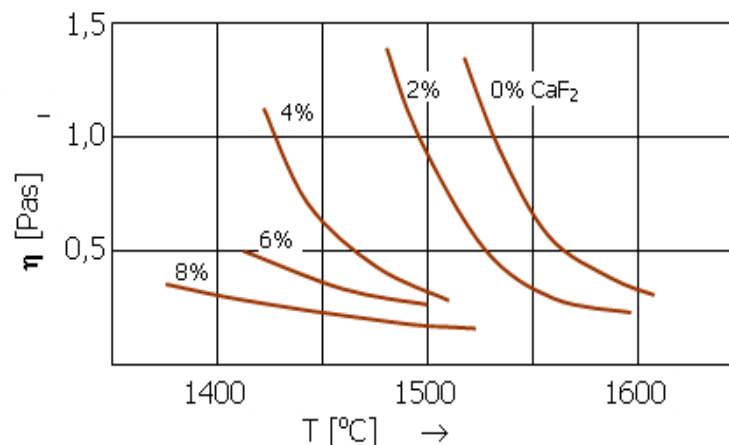


Vpliv dodanega talila na aktivacijsko energijo kisle žlindre

**Vpliv dodanega talila na aktivacijsko energijo kisle žlindre**

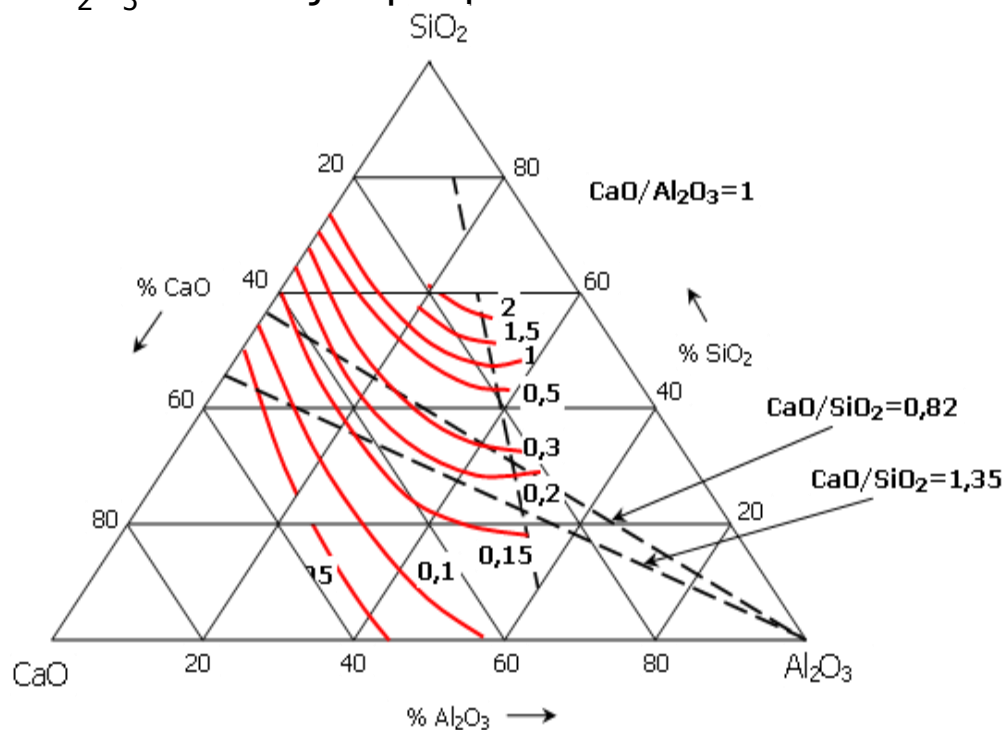


Vpliv dodanega CaF<sub>2</sub> na viskoznost kislh žlinder. Sestava žlindre: 44 % SiO<sub>2</sub>, 12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41 % CaO in 3 % MgO



Vpliv dodanega CaF<sub>2</sub> na viskoznost kislh žlinder. Sestava žlindre: 32 % SiO<sub>2</sub>, 13 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 52 % CaO in 3 % MgO

$\text{Al}_2\text{O}_3$  igra pomembno vlogo pri rušitvi strukture kislj žlinder, pri bazičnih žlindrah pa tvori mrežno strukturo. Pri bazičnih žlindrah ima aluminij koordinacijsko število 4 in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – tetraeder zamenja  $\text{SiO}_2$  – tetraeder. Dodatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k bazičnim žlindram povečuje njihovo viskoznost, pri kislj pa jo zmanjšuje.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ima manjši vpliv pri šibkih kislj žlindrah.



Viskoznost žlinder  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  pri  $1600^\circ\text{C}$  [Pas]

V industrijski praksi pravijo, da je žlindra "dolga", če pada njena viskoznost počasi s temperaturo. Pri "kratkj" žlindrah pa je nasprotno. Njihova viskoznost naglo pada z višjo temperaturo. Kislj žlindre so "dolge", bazične pa "kratke".

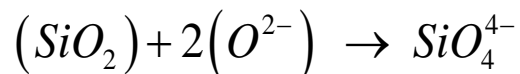
## ***Bazičnost žlinder***

V žlindrah, kjer so glavne sestavine oksidi, lahko prejme enega ali dva kisikova aniona  $O^{2-}$  za tvorbo kompleksa, medtem ko je baza vir teh  $O^{2-}$  – anionov.

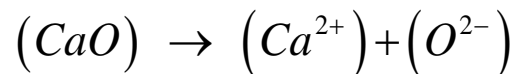
Torej za tvorbo kompleksa odda baza kisikov anion kislini:



Primeri takih kislin so naslednji oksidi:  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$ , itd.



Baze, ki dobavljajo kisikove anione so v prvi skupini oksidov:  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $MnO$ , itd.



$O^{2-}$  se vključi v trodimenzionalno strukturo "Si-O" in jo prekine.

Amfoterni oksidi pa se obnašajo kot baze v prisotnosti kislin oz. kot kisline v prisotnosti baz.

V binarnem sistemu CaO-SiO<sub>2</sub> lahko dosežemo nevtralnost pri sestavi 2CaO.SiO<sub>2</sub> (t.j. pri žlindri, ki vsebuje 33,3 mol % SiO<sub>2</sub>). Če je količina SiO<sub>2</sub> manjša, je žlindra bazična, pri večji količini SiO<sub>2</sub> pa je kislá.

Za določitev bazičnosti obstojajo različni parametri. Glede na ionsko teorijo se izraža bazičnost kot presežek O<sup>2-</sup> - ionov v 100 g žlindre. Tako je:\*

$$n_{O^{2-}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} + n_{MnO} + \dots - 2n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3} - 3n_{P_2O_5}$$

V industrijski praksi pa se ta ionski parameter ne uporablja kot merilo za bazičnost. Običajno se uporablja razmerje med vsoto mas.% bazičnih oksidov ter vsoto mas.% kislíh oksidov. Pri binarnem sistemu CaO-SiO<sub>2</sub> je:

$$B = \frac{\text{mas\% CaO}}{\text{mas\% SiO}_2}$$

$$B = \frac{\text{mas\% CaO} + \frac{2}{3}\text{mas\% MgO}}{\text{mas\% SiO}_2 + \text{mas\% P}_2\text{O}_5}$$

Optična bazičnost:

$$\Lambda = \frac{\sum x_1 \cdot n_1 \cdot \Lambda_1 + x_2 \cdot n_2 \cdot \Lambda_2 + x_3 \cdot n_3 \cdot \Lambda_3 + \dots}{\sum x_1 \cdot n_1 + x_2 \cdot n_2 + x_3 \cdot n_3 + \dots} \quad *$$

## AKTIVNOSTI SESTAVIN V ŽLINDRI

Za izračun aktivnosti oz. termodinamičnih lastnosti sestavin obstoji mnogo teorij. Med temi sta najpomembnejši ionska in molekularna teorija. Nobena od teh teorij pa ne predstavlja realnega stanja ter se ju v praksi težko uporablja.

### Ionska teorija

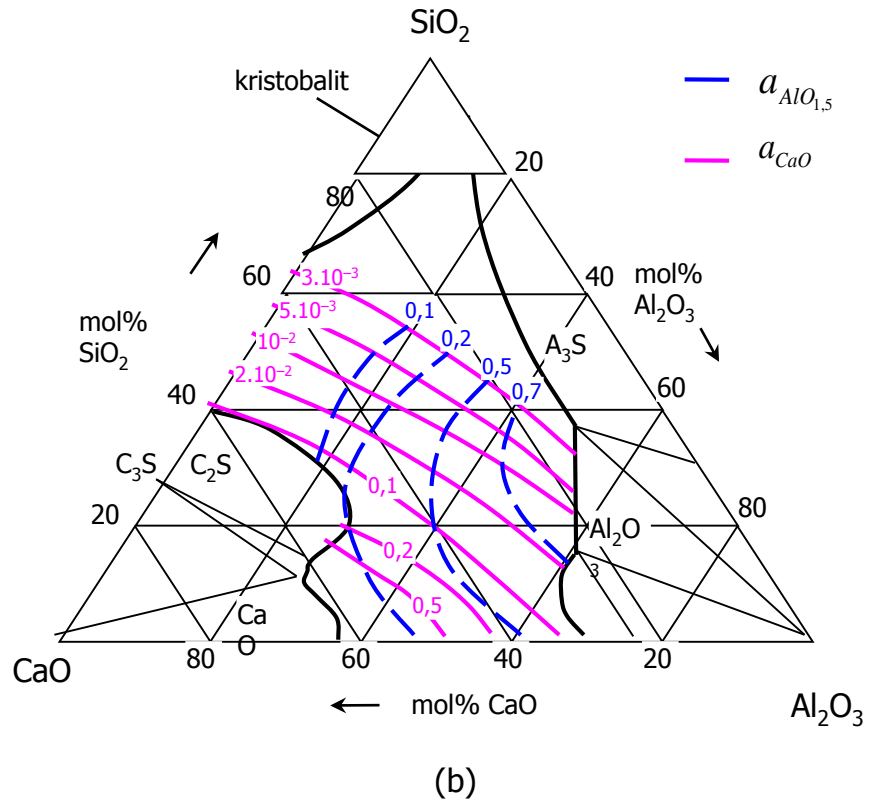
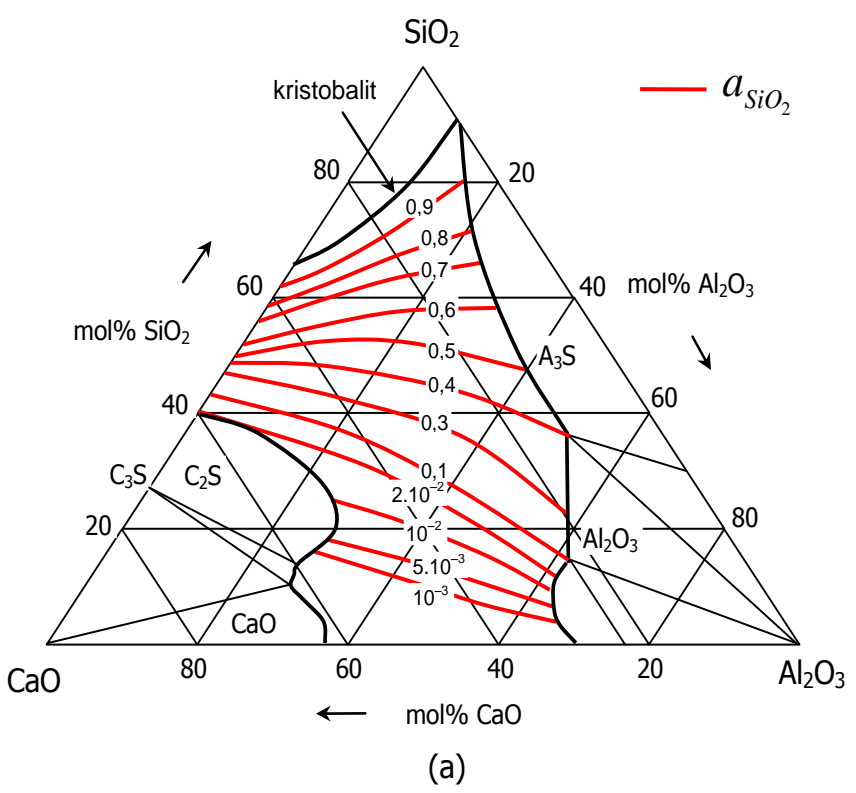
Staljena žindra je idealna raztopina anionov in kationov. V izraz o delovanju mas vnašamo ionske koncentracije oz. aktivnosti. Smatra se, da vsebujejo raztopljeni oksidi katione, kot so npr.:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , itd. ter anione  $\text{O}^{2-}$ .

Kisle žindre imajo anione  $\text{SiO}_4^{4-}$  namesto aniona  $\text{O}^{2-}$ . Zaradi tega lahko merimo bazičnost s kisikovim potencialom.

### Molekularna teorija žlinder

Molekularna teorija privzema, da se vse molekule v žindri obnašajo idealno. Običajni oksidi ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , itd.) se združujejo, pri čemer nastajajo kompleksne molekule (kot npr.:  $\text{CaAlO}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , itd.), lahko pa ostanejo tudi kot prosti oksidi. Vsak oksid tako obstoja v različnih oblikah, ki so med seboj v ravnotežju in zavise od relativne količine ostalih oksidov.

Pri računu je treba upoštevati vse možne molekule, ki lahko nastanejo. Pri ternerni žindri, ki vsebuje  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  in  $\text{SiO}_2$ , bodo obstojale v raztopini predvsem te molekule:  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  in  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8$ .



Sistem CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri 1600 °C: aktivnosti SiO<sub>2</sub>, (b) aktivnosti CaO in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

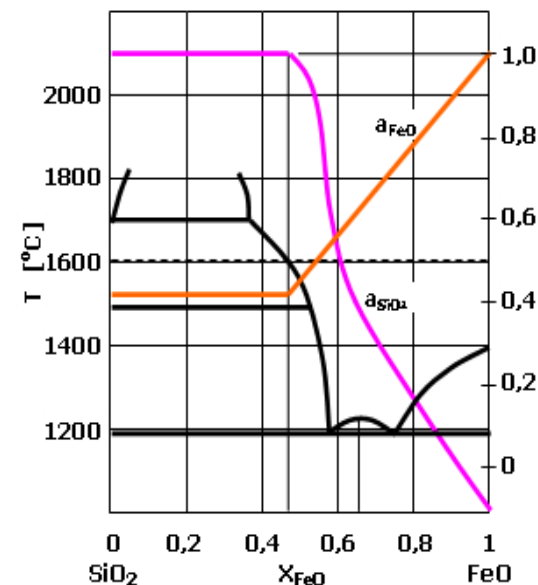
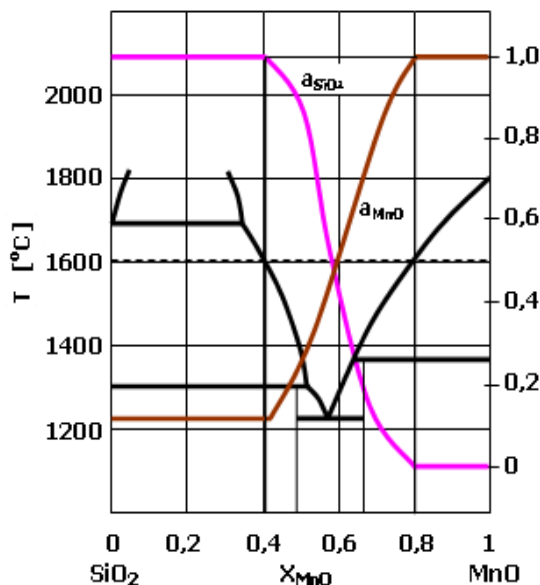
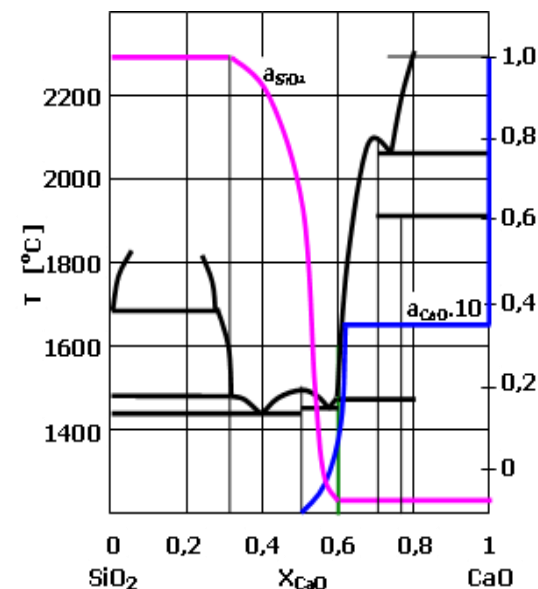
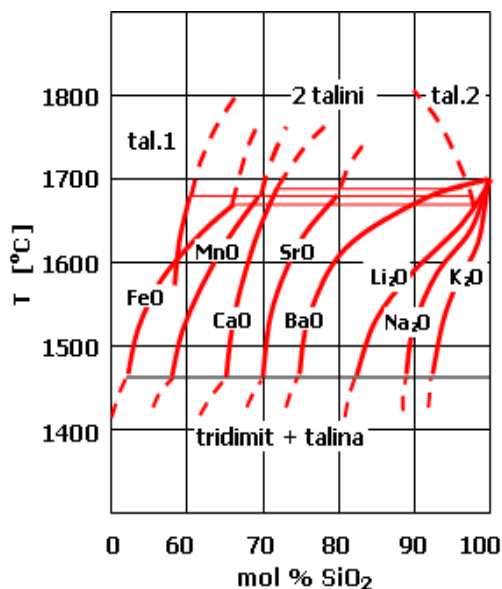


## BINARNI SISTEMI

Binarne sisteme delimo na dve skupini, glede na to, ali tvorijo področje nemešanja v tekočem stanju.

V sistemu  $\text{SiO}_2$  – alkalni oksidi ( $\text{SiO}_2$  –  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) na sliki vidimo popolno topnost v tekočem ter popolno netopnost v trdnem stanju.

V sistemih  $\text{SiO}_2$  –  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  –  $\text{CaO}$  in  $\text{SiO}_2$  –  $\text{FeO}$  je področje nemešanja v tekočem stanju. Pri določenih koncentracijah  $\text{SiO}_2$  se tvorita dve talini pri temperaturah nad monotektikom. V trdnem je nemešanje popolno.



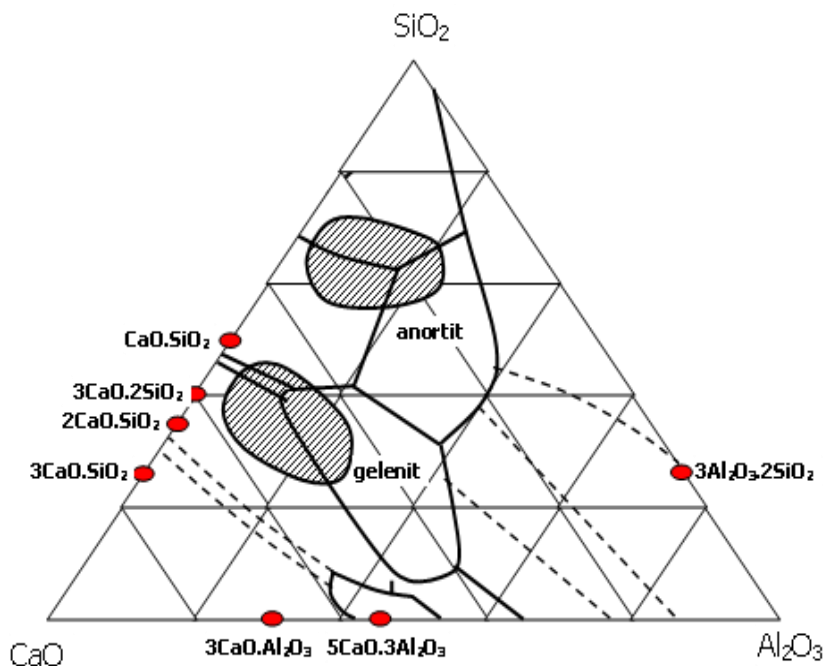
Binarni fazni diagrami  $\text{SiO}_2$  – bazični oksidi, aktivnosti komponent pri  $1600^\circ\text{C}$

## TERNERNI DIAGRAMI

Zelo pomembna ternerna sistema sta  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ . Prvi sistem je pomemben za plavžne žlindre, drug pa za jeklarstvo ter pri taljenju bakra in svinca.

### Sistem $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Shema faznega diagrama na sliki kaže prisotnost nekaterih binarnih spojin, ki so stabilne ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ter nestabilne ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) pri svojih tališčih. Obstojata pa tudi dve ternerni spojini anortit  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  in gelenit  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , ki sta stabilni pri svojem tališču:

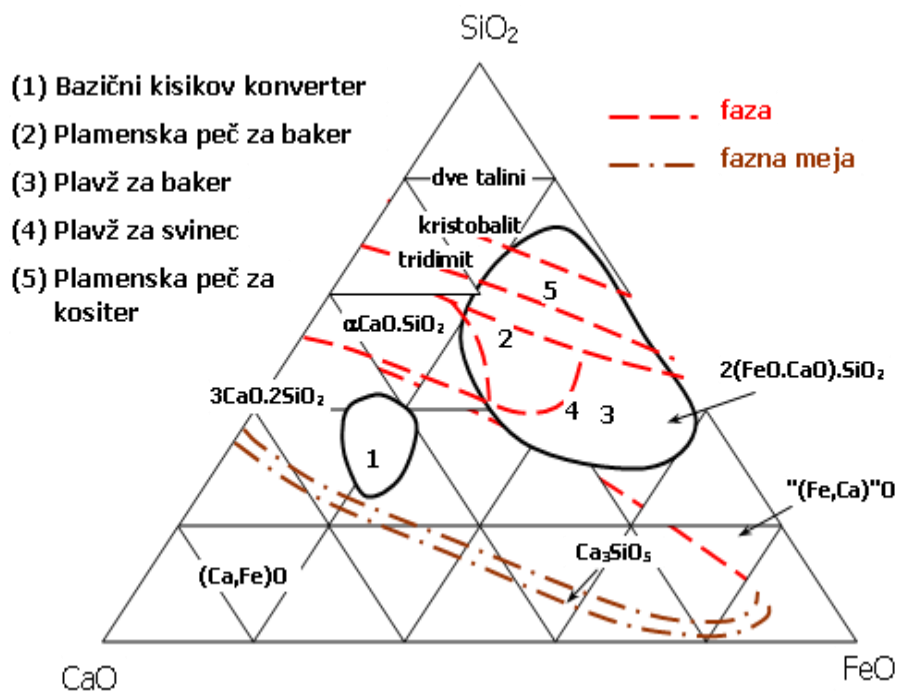


Shematski prikaz faznega diagrama  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Pri pridobivanju železa sta posebno pomembni dve področji (črtkana področja). Eno področje predstavlja sestavo bazične plavžne žlindre, drugo pa sestavo kislih žlinder. Ločimo ju tudi po zelo nizkem tališču, ki je običajno nižje od  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (to velja za obe vrsti žlinder).

## Sistem SiO<sub>2</sub> – CaO – FeO

Ta sistem je osnova večine industrijskih žlinder, tako kislih in bazičnih, ki so vključene pri pridobivanju jekla, niklja, taljenja bakrenca, svinca in kositra. Manjše količine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO in ostalih nečistoč v talilih lahko dosežejo do 10 % celotne količine žlindre. Na sliki vidimo vpliv oksidacijske moči, bazičnosti oz. kislosti in temperature pri proizvodnjah različnih kovin.

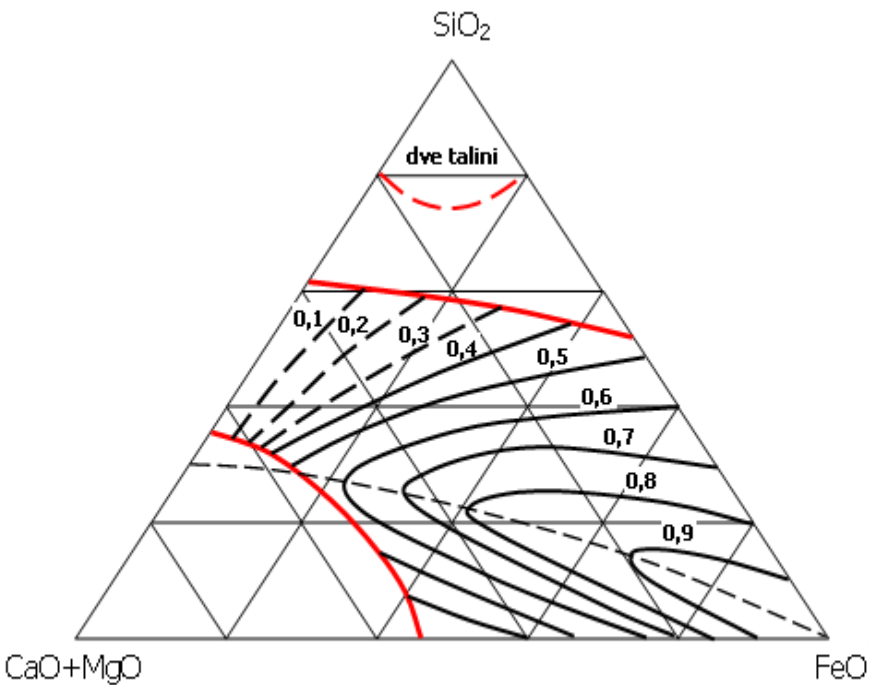


Shematski prikaz faznega diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

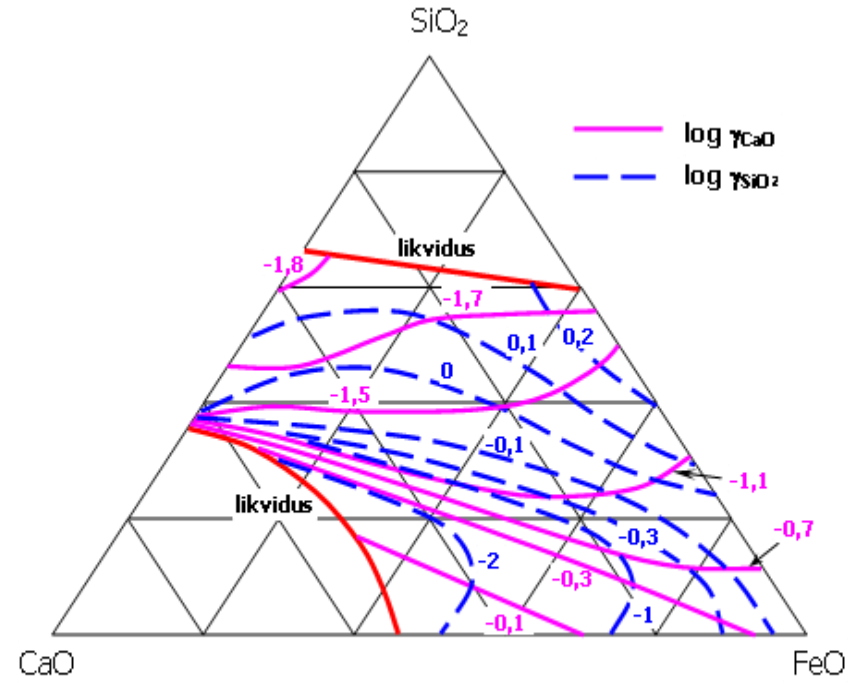
V tem sistemu je nekaj binarnih spojin, ki so stabilne pri svojem tališču, kot npr.  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  ter dve nestabilni spojini  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  in  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Tu sta tudi dve ternerni spojini  $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  in  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Slika kaže vrednosti za aktivnosti FeO v psevdoternernem (navideznem) sistemu  $\text{FeO}-\text{SiO}_2-(\text{CaO}+\text{MgO})$ , ki so bile določene iz ravnotežja med staljenim železom in žlindro, ki vsebuje kisik.

Z integracijo Gibbs-Duhemove enačbe je mogoče izračunati aktivnosti oz. koeficiente aktivnosti  $\text{SiO}_2$  in  $\text{CaO}$ .



Aktivnosti FeO v žlindrah sistema  $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  pri  $1600^\circ\text{C}$



Koeficient aktivnosti  $\text{SiO}_2$  in  $\text{CaO}$  v žlindrah sistema  $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  pri  $1600^\circ\text{C}$