

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТКОВО-ГЛИНОЗЁМИСТЫХ РАСПЛАВОВ

А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова

Рассчитаны избыточные энтальпии, энтропии, энергии Гиббса расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1500–1800 °С. Термодинамические свойства согласованы с наиболее достоверными экспериментальными данными по энергиям Гиббса реакций образования алюминатов кальция, термодинамическим характеристикам плавления чистых оксидов и фазовой диаграмме состояния.

Ключевые слова: известково-глинозёмистые расплавы, избыточные термодинамические свойства, обобщённая теория «регулярных» ионных растворов.

Введение

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ представляют значительный интерес для металлургии, технологий керамических материалов и цемента. Для их определения проведено значительное количество экспериментальных исследований [1–12]. Однако достоверные термодинамические данные в области высоких температур (выше 1800 К) практически отсутствуют.

У диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ до сих пор не существует общепринятой версии; разные её варианты отличаются составом и количеством алюминатов кальция и их устойчивостью. В бескислородной атмосфере система характеризуется образованием четырёх промежуточных фаз (рис. 1): CA_6 , CA_2 , CA и C_3A (С – CaO , А – Al_2O_3).

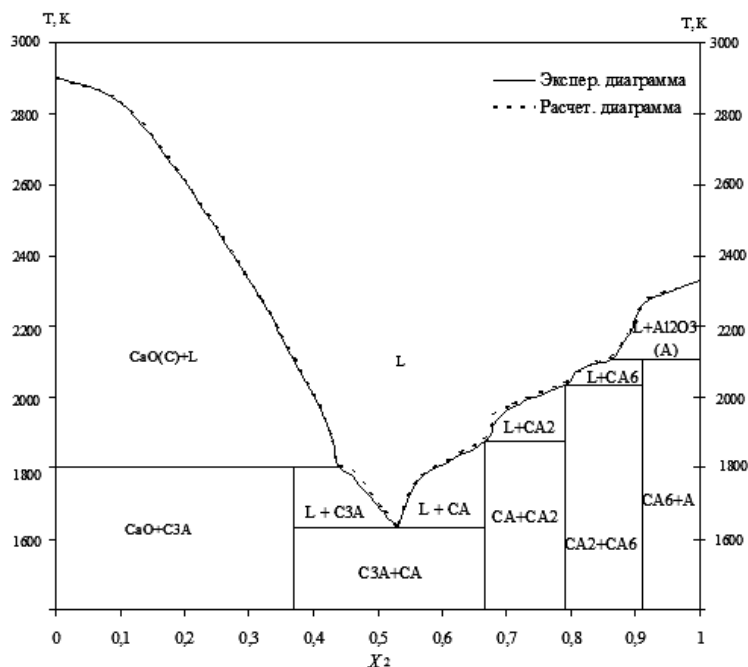


Рис. 1. Экспериментальная [13] и расчётная фазовые диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция из простых оксидов по данным разных авторов сильно отличаются друг от друга, особенно их зависимости от температуры. Наиболее достоверные значения были получены в работе [1] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (табл. 1). Принятые значения термодинамических величин, характеризующие процессы плавления оксидов кальция и алюминия, следующие [14]:

$$\Delta_m H(\text{CaO}) = 52 \text{ кДж/моль}, T_m^0(\text{CaO}) = 2900 \text{ К};$$

$$\Delta_m H(\text{Al}_2\text{O}_3) = 111,4 \text{ кДж/моль}, T_m^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \text{ К}.$$

Таблица 1

Стандартные энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция из оксидов при 1833–2033 К [1]

№ п/п	Реакция*	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$, Дж
1	$3\text{CaO}(\text{т}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$14720 - 18,14T$
2	$\text{CaO}(\text{т}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$22900 - 28,10T$
3	$\text{CaO}(\text{т}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$-6300 - 9,94T$
4	$\text{CaO}(\text{т}) + 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$-2880 - 5,00T$

* – стандартное состояние оксидов – чистый твёрдый компонент.

Результаты расчётов и их обсуждение

Разными авторами при моделировании термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов использовались модели молекулярных ассоциированных растворов [5], регулярных [15] и субрегулярных [16, 17] ионных растворов. При этом возникали принципиальные проблемы в согласовании фазовых диаграмм состояния с термодинамическими свойствами фаз, установленными другими авторами. Так Д.М. Лаптев, рассчитывая диаграмму плавкости CaO-SiO_2 [18], ввёл понятие о «термохимической» теплоте плавления CaO , которая отличается от термодинамической и особым «расчётным» способом меняется с температурой.

В настоящей работе рабочей моделью системы была выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [19]. За счёт концентрационной и температурной зависимостей энергии смешения компонентов эти проблемы согласования здесь снимаются.

Активности компонентов расплавов $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ описывали формулами:

$$RT \ln \alpha(\text{CaO})_{\text{ж}} = RT \ln x_1 + x_2^2 \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(3)}(T) \right]; \quad (1)$$

$$RT \ln \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}} = RT \ln x_2^2 + 2x_1^2 \left[(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(1)}(T) + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(3)}(T) \right]. \quad (2)$$

Здесь $x_1 = \frac{N_1}{1 + N_2}$, $x_2 = \frac{2N_2}{1 + N_2}$ – ионные доли катионов кальция (Ca^{2+}) и алюминия (Al^{3+}); N_1 и N_2 –

мольные доли CaO и Al_2O_3 в расплаве; $Q_{12}^{(k)}(T)$ – энергетические параметры модели.

Оценка значений энергетических параметров компонентов $Q_{12}^{(k)}(T)$ проводилась путём обработки экспериментальных данных по фазовой диаграмме состояния (см. рис. 1) с учётом данных табл. 1 и характеристик процесса плавления простых оксидов [14]. Значения параметров описываются полиномами четвёртого порядка относительно температуры и охватывают область температур 1600–3000 К:

$$Q_{12}^{(1)} = -5,3 \cdot 10^7 + 136\,800 T - 130,18 T^2 + 0,055 T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(2)} = 2,27 \cdot 10^7 - 33\,800 T + 20,37 T^2 - 0,006 T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(3)} = -7,2 \cdot 10^7 + 97\,000 T - 42,20 T^2 + 0,004 T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчётов фазовых равновесий в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 1. Линия ликвидус расчётной диаграммы состояния практически сливается с экспериментальной, что свидетельствует о применимости используемой модели раствора для описания термодинамических свойств расплавов.

Избыточную энергию Гиббса известково-глинозёмистых расплавов описывали уравнением [19]

$$G^E = x_1 x_2 \left[x_1 \cdot Q_{12}^{(1)}(T) + x_2 \cdot Q_{12}^{(2)}(T) + x_1 x_2 \cdot Q_{12}^{(3)}(T) \right]. \quad (3)$$

Избыточную энтальпию и энтропию жидкого раствора оценивали по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$H^E = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, X_i} ; \quad S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, X_i} \quad (4)$$

В интервале температур 1500–1800 °С данные расчётов приведены в табл. 2 и на рис. 2–4. В рассматриваемом интервале температур и в области гомогенности оксидных расплавов избыточная энергия Гиббса отрицательна и по абсолютной величине не превышает 100 кДж/моль. При ионной доле алюминия x_2 меньше 0,65 при всех температурах растворы образуются с выделением тепла и с упорядочением, что указывает на процессы ассоциации компонентов в расплавах CaO–Al₂O₃. При дальнейшем увеличении содержания глинозёма в расплаве с ростом температуры проявляется отчётливая тенденция к расслоению подобно системе CaO–SiO₂ [18]. В целом модельные значения термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов не противоречат имеющимся экспериментальным данным [1–12].

Таблица 2

Результаты расчетов избыточных термодинамических функций
известково-глинозёмистых расплавов

x_1	x_2	G^E , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	H^E , кДж/моль
1	2	3	4	5
$t = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$				
0,54	0,46	-12,09	-28,46	-62,56
0,52	0,48	-13,08	-20,90	-50,14
0,5	0,5	-13,87	-14,71	-39,94
0,48	0,52	-14,46	-9,93	-32,07
0,46	0,54	-14,84	-6,63	-26,59
0,44	0,56	-15,02	-4,80	-23,52
0,425	0,575	-15,01	-4,39	-22,78
$t = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$				
0,6	0,4	-17,45	-135,39	-271,03
0,58	0,42	-17,54	-117,84	-238,24
0,56	0,44	-17,55	-100,88	-206,50
0,54	0,46	-17,50	-84,75	-176,23
0,52	0,48	-17,37	-69,65	-147,82
0,5	0,5	-17,18	-55,74	-121,57
0,48	0,52	-16,92	-43,16	-97,77
0,46	0,54	-16,61	-32,04	-76,63
0,44	0,56	-16,23	-22,46	-58,29
0,42	0,58	-15,79	-14,46	-42,88
0,4	0,6	-15,31	-8,08	-30,43
0,38	0,62	-14,76	-3,30	-20,95
0,36	0,64	-14,18	-0,11	-14,38
0,34	0,66	-13,54	1,57	-10,59
0,333	0,667	-13,31	1,82	-9,90
$t = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$				
0,59	0,41	-35,86	-251,25	-531,58
0,57	0,43	-33,72	-224,09	-475,85
0,55	0,45	-31,55	-197,20	-420,62
0,53	0,47	-29,40	-170,90	-366,58
0,51	0,49	-27,27	-145,50	-314,34
0,49	0,51	-25,21	-121,26	-264,45

1	2	3	4	5
0,47	0,53	-23,22	-98,41	-217,39
0,45	0,55	-21,32	-77,16	-173,56
0,43	0,57	-19,53	-57,67	-133,32
0,41	0,59	-17,86	-40,08	-96,93
0,39	0,61	-16,31	-24,48	-64,62
0,37	0,63	-14,90	-10,95	-36,51
0,35	0,65	-13,62	0,48	-12,68
0,33	0,67	-12,47	9,80	6,87
0,31	0,69	-11,46	17,05	22,19
0,29	0,71	-10,57	22,29	33,41
$t = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$				
0,59	0,41	-70,33	-453,30	-1010,02
0,56	0,44	-62,05	-391,76	-874,16
0,53	0,47	-53,79	-329,92	-737,73
0,5	0,5	-45,78	-269,39	-604,22
0,47	0,53	-38,19	-211,53	-476,69
0,44	0,56	-31,19	-157,53	-357,75
0,41	0,59	-24,88	-108,38	-249,56
0,38	0,62	-19,36	-64,86	-153,81
0,35	0,65	-14,69	-27,54	-71,78
0,32	0,68	-10,87	-3,18	-4,28
0,29	0,71	-7,91	-27,13	48,33
0,26	0,74	-5,76	44,32	86,12
0,23	0,77	-4,33	54,98	109,63
0,2	0,8	-3,53	59,51	119,84
0,19	0,81	-3,37	59,76	120,52

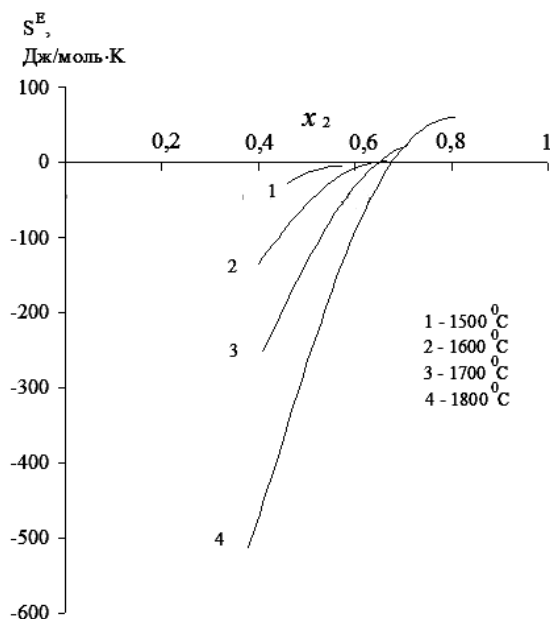
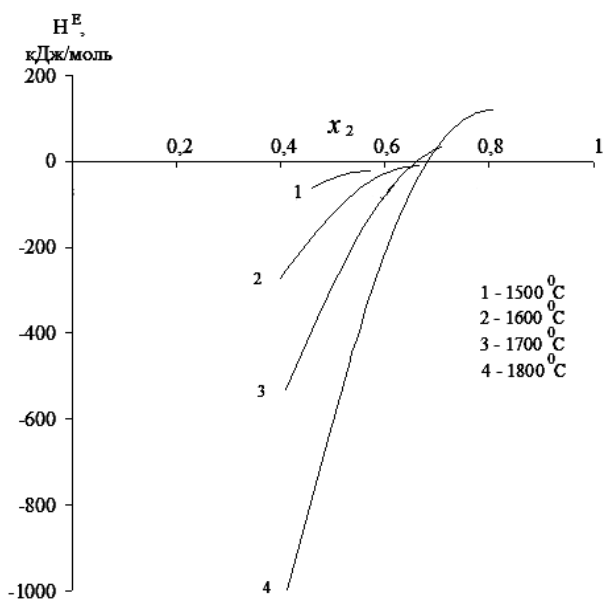


Рис. 2. Избыточная энтальпия известково-глинозёмистых расплавов в интервале температур 1500–1800 °С

Рис. 3. Избыточная энтропия известково-глинозёмистых расплавов в интервале температур 1500–1800 °С

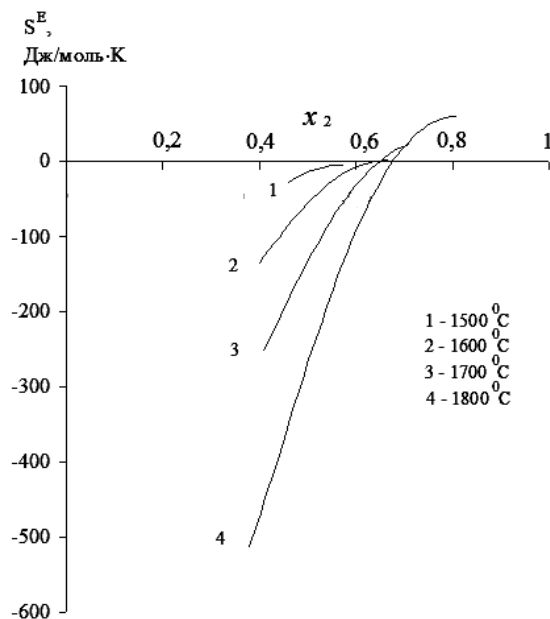


Рис. 4. Избыточная энергия Гиббса известково-глинозёмистых расплавов в интервале температур 1500–1800 °С

Заключение

1. Показана применимость обобщённой теории «регулярных» ионных растворов для аналитического описания термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов.
2. Выведены выражения для активностей и избыточных термодинамических функций расплавов системы CaO–Al₂O₃ в интервале температур 1600–3000 К.

Литература

1. Шульц, М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов алюминатов кальция / М.М. Шульц, С.И. Шорников // Доклады Академии Наук. – 1995. – Т. 340, № 3. – С. 350–352.
2. Nagata, K. Activity of components in oxide melts CaO–Al₂O₃ / K. Nagata, J. Tanabe, K.S. Goto // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – Vol. 1. – P. 217–224.
3. Fujisawa, T. Thermodynamics of liquid CaO, Al₂O₃ / T. Fujisawa, C. Yamauchi, A. Sakao // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – Vol. – P. 201–208.
4. Rog G. Thermodynamic functions of calcium aluminate / G. Rog, A. Kozłowska-Rog, K. Zakula-Sokol // J. Chem. Thermodyn. – 1993. – Vol. 25, № 7. – P. 807–810.
5. Зайцев, Ф.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе CaF₂–Al₂O₃–CaO / Ф.И. Зайцев, Н.В. Королёв, Б.М. Могутов // I Советско-чехословацкий симпозиум по теории металлургических процессов : тез. докл. – 1989. – Ч. 1. – С. 82–87.
6. Ghosh, D. Standard Free Energy of Formation of Alumina / D. Ghosh, D.A.R. Kay // Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124, № 12. – P. 1836–1845.
7. Chemical and phase equilibria in the CaO–Al₂O₃ system / K. Adamkovicova, L. Rosa, S. Porvas, I. Proks // Chem. Papers. – 1985. – Vol. 39, № 1. – P. 3–13.
8. Thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃ liquid solution / M. Allibert, C. Chatillon, K.T. Jacob, R. Lourtan // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, № 5. – P. 307–314.
9. Чемякова, Т.Ю. К вопросу о характере диаграмм состояния системы CaO–Al₂O₃ / Т.Ю. Чемякова, Ю.П. Удалов // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2191–2193.
10. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. // Trans. Brit. Ceram. Soc. – 1965. – Vol. 64, № 9. – P. 409–418.
11. Rein, R.H. Activities in liquid slags CaO–Al₂O₃ / R.H. Rein, J. Chipman // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233, № 2. – P. 415–425.

12. Sharma, R.A. Thermodynamic study of CaO–Al₂O₃ liquid slags / R.A. Sharma, F.D. Richardson // J. Iron and Steel Inst. – 1961. – Vol. 198, № 4. – P. 386–390.
13. Бережной, А.С. Диаграмма состояния многокомпонентных окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. Л.В. Гурвич. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – С. 472.
15. Кожеуров, В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 163 с.
16. Срывалин, И.Т. Активности компонентов в оксидных системах / И.Т. Срывалин, О.А. Есин // Известия вузов. Черная металлургия. – 1959. – № 8. – С. 3–7.
17. Вильгельм, Е.М. О применении термодинамики ионных расплавов / Е.М. Вильгельм, Г.Г. Михайлов // Физико-химические исследования металлургических процессов. – Свердловск: УПИ, 1978. – Вып. 6. – С. 63–69.
18. Лаптев, Д.М. Расчёт диаграммы плавкости CaO–SiO₂ / Д.М. Лаптев // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1970. – № 6. – С. 10–13; 1970. – № 8. – С. 7–11.
19. Тюрин, А.Г. Обобщённая теория «регулярных» растворов / А.Г. Тюрин // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»: тез. докл. – Челябинск: ЮУрГУ, 2004. – С. 96–97.

Поступила в редакцию 25 января 2011 г.

MODELING THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF CALCIFEROUS-ALUMINOUS MELTS

It is calculated excess enthalpies, entropies, Gibbs energies of melts of the system CaO–Al₂O₃ in interval of the temperature 1500–1800 °C. Thermodynamic characteristics are coordinated with the most reliable experimental given on Gibbs energies reactions of the formation aluminates calcium, thermodynamic features of the melting undiluted oxides and phase diagram.

Keywords: calciferous-aluminous melts, excess thermodynamic characteristics, generalized theory of “regular” ion solutions.

Tyurin Aleksandr Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Chief of Department, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Pratskova Svetlana Evgenyevna – Postgraduate Student, assistant, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Працкова Светлана Евгеньевна – аспирант, ассистент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: se_pratskova@mail.ru