

Расчет термодинамических функций расплавов системы CaO – Al₂O₃ – CaF₂ в приближении теории регулярных ионных растворов

Працкова Светлана Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент
Челябинский государственный университет, г. Челябинск

Расчитаны функции смешения и избыточные функции расплавов системы CaO-Al₂O₃-CaF₂ в интервале температур 1773 – 2073 К. Термодинамические свойства согласуются с фазовой диаграммой и отражают динамику свойств системы.

Ключевые слова: оксидно-фторидные расплавы, система CaO-Al₂O₃-CaF₂, функции смешения, избыточные функции.

Оксидно-фторидные расплавы системы CaO – Al₂O₃ – CaF₂ широко используются в качественной металлургии для рафинирования металлургических расплавов.

В настоящей работе моделью раствора выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [1]. Активности компонентов расплавов ионной системы Ca²⁺, Al³⁺ // O²⁻, F⁻ описываются формулами:

$$RT \ln a_{(\text{CaO})_{\text{ж}}} = RT \ln x_1 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} +$$

$$y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] +$$

$$x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}] +$$

$$x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}] ,$$

(1)

$$RT \ln a_{(\text{CaF}_2)_{\text{ж}}} = RT \ln x_1 y_2^2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} +$$

$$y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] +$$

$$2x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}]$$

$$+ 2x_2 y_2^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}] ,$$

(2)

$$RT \ln a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}} = RT \ln x_2^2 y_1^3 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} +$$

$$2y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ 2y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] +$$

$$3x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}] +$$

$$3x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}] ,$$

(3)

$$RT \ln a_{(\text{AlF}_3)_{\text{ж}}} = RT \ln x_2 y_2^3 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{11}^{22} +$$

$$y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] +$$

$$3x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}] +$$

$$3x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}] .$$

где x_1 – катионная доля кальция (Ca²⁺), x_2 – катионная доля алюминия (Al³⁺), y_1 – анионная доля кислорода (O²⁻), y_2 – анионная доля фтора (F⁻). В рамках данной модели предполагается, что структурными единицами раствора являются элементарные (атомные) катионы и анионы. Параметр ξ – отношение общего количества

катионов к общему количеству анионов, то есть, $\xi = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j^- \cdot y_j}{\sum_{i=1}^k \alpha_i^+ \cdot x_i}$. Для рассматриваемой си-

стемы $\xi = \frac{(2y_1 + y_2)}{(2x_1 + 3x_2)}$. $\Delta_r G_T^o = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} = -(279 \pm 5) \cdot 10^3 + (23 \pm 3) \cdot T$, Дж [2]

—энергия Гиббса обменной реакции $\frac{3}{2} \text{CaO}_{(ж)} + \text{AlF}_{3(ж)} = \frac{3}{2} \text{CaF}_{2(ж)} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_{3(ж)}$.

Значения параметров теории были рассчитаны по основе экспериментальных диаграмм состояния и данных по теплотам и температурам плавления чистых веществ. Получились следующие значения:

$$Q_{12}^{(1,1)} = -5,3u10^7 + 136800uT - 130,18uT^2 + 0,055uT^3 - 8,8u10^{-6}uT^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,2)} = 2,27u10^7 - 33800uT + 20,37uT^2 - 0,006uT^3 + 7,85u10^{-7}uT^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,3)} = -7,2u10^7 + 97000uT - 42,20uT^2 + 0,004uT^3 + 1,2u10^{-6}uT^4, \text{ Дж/моль} - \text{энергетические параметры}$$

теории, характеризующие концентрационную и температурную зависимости функции смешения жидких оксидов системы CaO–Al₂O₃ [1].

$Q_{12}^{(2,1)} = 157800 + 140,8uT$, Дж/моль; $Q_{12}^{(2,2)} = -18700 + 16,5uT$, Дж/моль; $Q_{12}^{(2,3)} = 15500 + 57,7uT$, Дж/моль — энергетические параметры расплавов системы AlF₃–CaF₂.

$Q_{(1,1)}^{12} = -5361700 + 3998uT - 0,598uT^2$, Дж/моль; $Q_{(1,2)}^{12} = 10489900 - 13971uT - 4,612uT^2$, Дж/моль; $Q_{(1,3)}^{12} = 7769300 - 3977uT - 0,226uT^2$, Дж/моль — характеристики системы CaO–CaF₂.

$$Q_{(2,1)}^{12} = 424400 - 287,11uT, \text{ Дж/моль}; Q_{(2,2)}^{12} = 682100 - 573,79uT, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{(2,3)}^{12} = -962100 + 510,48uT$, Дж/моль — характеристики системы AlF₃–Al₂O₃. Полученные выражения применимы к интервалу температур 1500–2000°C.

Рассчитаны молярные функции смешения G_m^M , H_m^M , S_m^M и избыточные функции G^E , H^E , S^E расплавов на квазибинарах CaF₂ – Al₂O₃, CaF₂ - CaO_nAl₂O₃, где n=6, 2, 1 при 1500–1800°C.

Молярные функции смешения характеризуют изменение этих функций по сравнению с их значениями в стандартном состоянии [3]. Для оксидно-фторидных расплавов в качестве стандартного состояния выбраны чистые жидкие (переохлаждённые) компоненты. Избыточные функции представляют собой избыток (положительный или отрицательный) данного термодинамического свойства одного моля раствора над тем же свойством гипотетического идеального (совершенного) раствора сравнения, составленного из тех же компонентов. Поэтому численные значения избыточных функций зависят от выбора гипотетического раствора.

Энергии Гиббса при образовании одного моля реального раствора определяется соотношением

$$G_m^M = G_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^o = RT \sum_{i=1}^k N_i \ln a_i = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \Delta\mu_i, \quad (5)$$

где N_i — мольная доля компонента (оксида, фторида) в растворе; a_i — его термодинамическая активность; $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^o$ — относительный химический потенциал компонента.

H_m^M , S_m^M рассчитывались через энергию Гиббса G_m^M по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}; \quad S_m^M = - \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (6)$$

Избыточная энергия Гиббса расплава:

$$G^E = G_m - G_m^{cov} = G_m^M - G_m^{M, cov} = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^E. \quad (7)$$

Для избыточной энтальпии раствора имеем:

$$H^E = H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i} \quad (8)$$

Избыточная энтропия смешения:

$$S^E = S_m - S_m^{cob} = \frac{H^E - G^E}{T} = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p, N_i} \quad (9)$$

Применительно к исследуемым оксидно-фторидным расплавам такой гипотетической моделью взята теория совершенных ионных растворов, разработанная М.И. Тёмкиным [4].

Известково-глинозёмистые расплавы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ устойчивы при всех температурах ($G_m^M < 0$), испытывают отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$). При концентрациях CaO в растворах порядка 50 мол. % и выше расплавы образуются с выделением тепла ($H_m^M < 0$) и с упорядочением ($S_m^M < 0$). Избыточная энергия Гиббса G^E отрицательна и по абсолютной величине изменяется в пределах 5 – 90 кДж/моль. С ростом концентрации Al_2O_3 в расплаве и температуры наглядно проявляется тенденция к разупорядочению: энтропия смешения расплава меняет знак с «минуса» на «плюс». В целом модельные значения термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов не противоречат имеющимся экспериментальным данным.

С точки зрения термодинамики G_m^M расплавы системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ являются более устойчивой фазой, чем известково-глинозёмистые расплавы. Они испытывают также более сильные отрицательные отклонения (по G^E) от идеальности. Однако, в отличие от расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, в окси-фторидах кальция единственным стабилизирующим фактором системы выступает энтропийный ($S_m^M > 0$, $S^E > 0$, $H_m^M = H^E > 0$). Расплавы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ образуются с большим эндотермическим эффектом ($H_m^M \gg 0$) и разупорядочением ($S_m^M \gg 0$).

При 1500 °С расплавы $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ метастабильны ($G_m^M > 0$) и склонны к расслоению, а при 1600 °С и выше устойчивы ($G_m^M < 0$). При температурах 1500 – 1600 °С система испытывает положительные отклонения от идеальности ($G^E > 0$), а 1700 – 1800 °С – отрицательные ($G^E < 0$). При замене CaO на Al_2O_3 в расплавах с CaF_2 эндотермичность процесса сильно увеличивается. Стабилизацию системы при 1600 – 1800 °С удаётся обеспечить за счёт большой энтропии смешения ($S_m^M \gg 0$).

Наряду с сечениями, проходящими через простые оксиды, были рассмотрены термодинамические свойства расплавов разрезов $\text{CaF}_2 - \text{CaO}_n\text{Al}_2\text{O}_3$, где $n = 6, 2$ и 1 . Сечение $\text{CaF}_2 - \text{CaO}_6\text{Al}_2\text{O}_3$ является более термодинамически устойчивым, чем $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Молярная энергия Гиббса расплавов отрицательна и по абсолютной величине изменяется в пределах 100 – 260 кДж/моль. При всех температурах система испытывает большие отрицательные отклонения от идеальности. При 1500 – 1700 °С она стабилизируется только за счёт энтропии смешения ($S_m^M \gg 0$; $H_m^M \gg 0$), а при 1800 °С и концентрации CaF_2 ниже 30 мол. % наблюдается обратный эффект: растворы образуются с большим тепловым эффектом ($H_m^M \ll 0$) и упорядочением ($S_m^M \ll 0$ и $S^E \ll 0$).

На квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С и концентрации $\text{CaF}_2 \sim 75$ мол. % отмечается область неустойчивости расплавов ($G_m^M > 0$), которая характеризуется также положительными отклонениями системы от идеальности ($G^E > 0$). С ростом температуры система стабилизируется ($G_m^M < 0$). При температурах 1700 и 1800 °С по мере снижения содержания фторида кальция в расплаве имеет место переход от эндотермического к экзотермическому процессам.

Абсолютно аналогичные превращения отмечаются и на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO}_4\text{Al}_2\text{O}_3$. Только здесь между фторидом и алюминатом кальция существует устойчивое тройное соединение $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_7$, плавящиеся конгруэнтно при температуре 1507 ± 2 °С. Это соединение делит квазибинар на две диаграммы состояния эвтектического типа. Поэтому на квазибинаре при температурах 1600 и 1700 °С по мере снижения содержания CaF_2 отмечается дважды смена знака теплового эффекта процесса образования раствора от эндотермического к экзотермическому и снова к эндотермическому. Аналогичные метаморфозы при 1700 °С отмечаются и с энтропией смешения.

Таким образом, в расплавах системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при температурах 1500 – 1800 °С отмечается сильная концентрационная (конфигурационная) и температурная зависимости термодинамических свойств. В результате в системе есть локализованная область расслоения в жидкой фазе вблизи чистого CaF_2 , устойчивые двойные и тройные соединения.

Литература:

1. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. Моделирование термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 1 (260). – С. 29 – 34.
2. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. Моделирование термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} / O^{2-} , F^- // Расплавы. – 2014. – № 3. – С. 73 – 84.
3. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} / O^{2-} , F^- // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5. – №1. – С. 23 – 27.
4. Тёмкин М.И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы // Физическая химия. – 1946. – № 20. – С. 446 – 454.