

На правах рукописи



Працкова Светлана Евгеньевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$**

Специальность 02.00.04 «Физическая химия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Челябинск - 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент, **Тюрин Александр Георгиевич**.

Официальные оппоненты:

**Викторов Валерий Викторович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общетехнических дисциплин ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет».

**Трофимов Евгений Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии Златоустовского филиала ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Ведущая организация – ФГБУН «Институт металлургии» Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург).

Защита состоится 28 января 2015 г, в 14:00, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001. E-mail:lilia.if@mail.ru;  
e-mail:se\_pratskova@mail.ru.

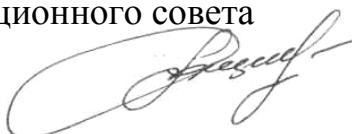
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) и на сайте: <http://susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/prackova-svetlana-evgenevna>

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью организации, просьба направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ декабря \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.т.н., профессор



Рошин В. Е.

## **Общая характеристика работы и ее актуальность**

Совершенствование существующих и широкое внедрение новых прогрессивных способов производства и улучшения качества металла ставят перед исследователями задачу создания принципиально новых металлургических технологий, требующих глубокого знания процессов, протекающих в промышленных агрегатах.

Ионные расплавы (солевые расплавы и шлаки) с каждым годом находят всё большее применение. Двойная система  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  является важнейшей солевой системой, поскольку криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  представляет собой основу электролита алюминиевых электролизёров. Расплавы системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  представляют значительный интерес для металлургии, технологии керамических материалов и цемента. Оксидно-фторидные расплавы системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$  широко используются в качественной металлургии для рафинирования металлических расплавов. Оксидно-фторидные расплавы занимают промежуточное положение между оксидными расплавами, представляющими шлаки сталеплавильного и доменного производства и соевыми системами, являющимися ионными проводниками. Изучение термодинамических свойств таких расплавов позволяет научно подойти к выбору их оптимального состава и предложить рациональные технологические варианты для повышения качества металлов.

**Цель работы.** Моделирование термодинамических свойств системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов. Для достижения указанной цели были решены следующие задачи.

1. Рассчитаны энергетические параметры системы в рамках данной теории.
2. Определены термодинамические характеристики образования веществ.
3. Рассчитаны двойные и тройные диаграммы состояния, проведено их сравнение с экспериментальными данными.
4. Оценены термодинамические функции смешения и избыточные функции в соответствующих температурно-концентрационных интервалах существования расплавов.
5. Дано общее термодинамическое описание расплавов системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .

## **Научная новизна.**

1. Впервые оценены энтальпийные и энтропийные составляющие функций смешения и избыточных функций оксидно-фторидных расплавов шестикомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .
2. Показано, что в рамках неидеальной ионной модели шлаков обобщенная модель «регулярных» ионных растворов легко трансформируется для описания термодинамических свойств расплавов с произвольным числом катионов и анионов.
3. Построена фазовая диаграмма система  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$ .

**Практическое значение.** Полученные термодинамические уравнения могут быть рекомендованы для оценки эффективности процессов десульфурации, с помощью оксидно-фторидных шлаков при внепечной обработке стали.

**На защиту выносятся следующие положения.**

1. Результаты термодинамического анализа диаграмм состояния двойных и тройных сечений системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .
2. Функции смешения и избыточные функции расплавов.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты диссертации опубликованы в 18 статьях, из них 4 – в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на 13 научно-технических конференциях (Российских и Международных): IX, X, XI Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико – химических свойств стёкол и расплавов» г. Курган, (2008, 2010, 2012 г.г); XXI, XXII, XXIII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург, (2011, 2012, 2013 г.г); XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» г. Екатеринбург, 2011 г; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии г. Волгоград, 2011 г; XVIII, XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (г. Самара, 2011 г, г. Москва, 2013 г.); IX Всероссийской школе – конференции молодых учёных г. Ижевск, 2011 г; XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России г. Санкт-Петербург, 2012 г; XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», г. Екатеринбург, 2013 г.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 138 наименований и приложений. Работа содержит 170 страниц, в том числе 77 рисунков и 17 таблиц.

**Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обсуждается строение, свойства, функции металлургических шлаков, а также источники их образования. Рассмотрена эволюция термодинамических теорий шлаковых расплавов. Данные теории позволяют моделировать свойства оксидно-фторидных систем. В этой же главе изложена обобщенная теория «регулярных» ионных растворов, в рамках которой проводились расчеты.

Во **второй главе** описываются термодинамические свойства расплавов системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ . В рамках обобщенной теории «регулярных»

ионных растворов были выведены выражения для активностей компонентов расплавов шестикомпонентной взаимной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  с помощью уравнения:

$$RT \ln a_{st} = RT \ln a_{st}^{cog} + \mu_{st}^E = RT \ln(x_s^{\nu_{st}^+} \cdot y_t^{\nu_{st}^-}) + \mu_{st}^E(I) + \mu_{st}^E(II), \quad (1)$$

где

$$\mu_{st}^E(I) = \nu_{st}^+ \cdot \xi \sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} x_i y_j \Delta G_{st}^{ij}, \quad (2)$$

а

$$\begin{aligned} \mu_{st}^E(II) = & \nu_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^{l=2} y_j \cdot \left[ \sum_{l=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} + 2x_i^2 x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + \right. \\ & + \sum_{m=s+1}^{k=3} (2x_s x_m \cdot Q_{sm}^{(j,1)} + x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,2)} + 2x_s x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,3)} - \\ & - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^{k=3} x_i x_m \cdot (2x_i \cdot Q_{im}^{(j,1)} + 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)})) \left. + \right. \\ & + \nu_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^{k=3} x_i \cdot \left[ \sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \right. \\ & + \sum_{n=t+1}^{l=2} (2y_t y_n \cdot Q_{(i,1)}^{tn} + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^{tn} + 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^{tn}) - \\ & \left. - \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^{l=2} y_j y_n \cdot (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn} + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn} + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn}) \right]. \quad (3) \end{aligned}$$

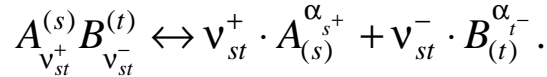
Введем следующие обозначения:  $\text{Na}^+$  – первый катион (катионная доля  $x_1$ );  $\text{Ca}^{2+}$  – второй катион (катионная доля  $x_2$ );  $\text{Al}^{3+}$  – третий катион (катионная доля  $x_3$ );  $\text{O}^{2-}$  – первый анион (анионная доля  $y_1$ );  $\text{F}^-$  – второй анион (анионная доля  $y_2$ ). Их ионные доли

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^{l=2} \nu_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} \nu_{ij}^+ \cdot n_{ij}}; y_j = \frac{\sum_{i=1}^{k=3} \nu_{ij}^- \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} \nu_{ij}^- \cdot n_{ij}}, \quad (4)$$

где  $n_{ij}$  – число молей компонента ( $ij$ ) – вещества (оксида или фторида), содержащего катион  $i$  и анион  $j$ ;  $\nu_{ij}^+$  – стехиометрический коэффициент при катионе  $i$  в молекуле компонента ( $ij$ );  $\nu_{ij}^-$  – аналогично, стехиометрический коэффициент при анионе  $j$ ;  $\alpha_i^+$  и  $\alpha_j^-$  – валентности ионов. Параметр  $\xi$

$$\xi = \frac{\sum_{j=1}^{l=2} \alpha_j^- \cdot y_j}{\sum_{i=1}^{k=3} \alpha_i^+ \cdot x_i} = \frac{2y_1 + y_2}{x_1 + 2x_2 + 3x_3}. \quad (5)$$

Вещество  $A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)}$  (кратко  $st$ ) – компонент раствора; считается, что оно полностью диссоциировано по уравнению



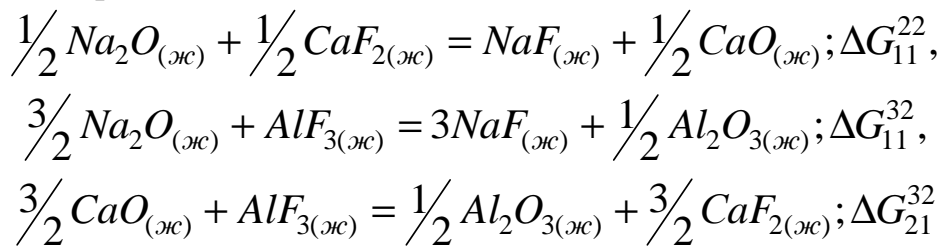
Тогда  $\Delta G_{st}^{ij}$  – стандартная энергия Гиббса обменной реакции между соединениями  $(st)$  и  $(ij)$  с образованием соединений  $(sj)$  и  $(it)$  в растворе:

$$\begin{aligned} & \frac{v_{it}^-}{v_{it}^+} \cdot \frac{1}{v_{st}^+} \left[ A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)} \right] + \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} \cdot \frac{1}{v_{ij}^+} \left[ A_{v_{ij}^+}^{(i)} B_{v_{ij}^-}^{(j)} \right] = \\ & = \frac{v_{it}^-}{v_{it}^+} \cdot \frac{1}{v_{sj}^+} \left[ A_{v_{sj}^+}^{(s)} B_{v_{sj}^-}^{(j)} \right] + \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} \cdot \frac{1}{v_{it}^+} \left[ A_{v_{it}^+}^{(i)} B_{v_{it}^-}^{(t)} \right]. \\ \Delta G_{st}^{ij} & = \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} (\Delta G_{it}^0 - \Delta G_{ij}^0) - \frac{v_{it}^-}{v_{st}^+} (\Delta G_{st}^0 - \Delta G_{sj}^0). \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta G_{ij}^0$  – стандартная энергия Гиббса  $\frac{1}{v_{ij}^+}$  моля компонента  $(ij)$ , т.е. в расчете на г – ион катионов. Причем

$$\Delta G_{st}^{ij} = \Delta G_{ij}^{st} = -\Delta G_{sj}^{it} = -\Delta G_{it}^{sj}. \quad (6)$$

В исследуемом шестикомпонентном оксидно-фторидном расплаве из трех обменных реакций:



независимыми являются только две. В условиях равновесия лишь четыре компонента из шести являются независимыми, т.е. входят в выражение для правила фаз Гиббса. Энергии Гиббса обменных реакций характеризуют различия в энергиях связей катионов с разными анионами. Зависимость энергий связей ионов от состава раствора и температуры определяется энергетическими параметрами  $Q$ .

В **третьей главе** проводился подбор энергетических параметров обобщенной модели «регулярного» ионного раствора к расплавам системы

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ . Для этого использовали термодинамические характеристики чистых компонентов оксидно-фторидного расплава (температуры и теплоты плавления) и экспериментальные фазовые диаграммы. Энергетические параметры получились следующими:

$Q_{(3,1)}^{12}(T) = 424400 - 287 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{(3,2)}^{12}(T) = 682100 - 574 \cdot T$ , Дж/моль,  
 $Q_{(3,3)}^{12}(T) = -962200 + 510 \cdot T$ , Дж/моль - энергетические параметры системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ ;  $Q_{(1,1)}^{12}(T) = 367300 - 365 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{(1,2)}^{12}(T) = 222600 - 365 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{(1,3)}^{12}(T) = -758200 + 563 \cdot T$ , Дж/моль - энергетические параметры системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ ;  $Q_{12}^{(1,1)}(T) = 923300 - 1231 \cdot T + 0,322 \cdot T^2$ , Дж/моль,  $Q_{12}^{(1,2)}(T) = -654800 + 1006 \cdot T - 0,376 \cdot T^2$ , Дж/моль,  $Q_{12}^{(1,3)}(T) = -2291300 + 2283 \cdot T - 0,406 \cdot T^2$ , Дж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ ;  $Q_{13}^{(1,1)}(T) = 65000 - 1900 \cdot T + 1,4 \cdot T^2 - 0,0003 \cdot T^3$ , Дж/моль,  $Q_{13}^{(1,2)}(T) = -2,13 \cdot 10^7 + 31300 \cdot T - 15,5 \cdot T^2 + 0,0026 \cdot T^3$ , Дж/моль,  $Q_{13}^{(1,3)}(T) = 2,888 \cdot 10^7 - 44700 \cdot T + 22,6 \cdot T^2 - 0,0036 \cdot T^3$ , Дж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $Q_{23}^{(1,1)}(T) = -5,3 \cdot 10^7 + 136800 \cdot T - 130,18 \cdot T^2 + 0,055 \cdot T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} \cdot T^4$ , Дж/моль,  $Q_{23}^{(1,2)}(T) = 2,27 \cdot 10^7 - 33800 \cdot T + 20,37 \cdot T^2 - 0,006 \cdot T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} \cdot T^4$ , Дж/моль,  $Q_{23}^{(1,3)}(T) = -7,2 \cdot 10^7 + 97000 \cdot T - 42,20 \cdot T^2 + 0,004 \cdot T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^4$ , Дж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $Q_{12}^{(2,1)}(T) = 510000 - 463,9 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{12}^{(2,2)}(T) = 574900 - 447,4 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{12}^{(2,3)}(T) = -866600 + 609,1 \cdot T$ , Дж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{NaF} - \text{CaF}_2$ ;  $Q_{13}^{(2,1)}(T) = -9063 + 15,113 \cdot T - 6,364 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ , кДж/моль,  $Q_{13}^{(2,2)}(T) = -271 + 0,173 \cdot T - 2,078 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ , кДж/моль,  $Q_{13}^{(2,3)}(T) = 0$ , кДж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ ;  $Q_{23}^{(2,1)}(T) = 157800 + 140,8 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{23}^{(2,2)}(T) = -18700 + 16,5 \cdot T$ , Дж/моль,  $Q_{23}^{(2,3)}(T) = 15500 + 57,7 \cdot T$ , Дж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$ ;  $Q_{(2,1)}^{12}(T) = -5361700 + 3998 \cdot T - 0,598 \cdot T^2$ , Дж/моль,  $Q_{(2,2)}^{12}(T) = 10489900 - 13971 \cdot T - 4,612 \cdot T^2$ , Дж/моль,  $Q_{(2,3)}^{12}(T) = 7769300 - 3977 \cdot T - 0,226 \cdot T^2$ , Дж/моль - характеристики расплавов системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ ;

Для расчётов стандартной энергии Гиббса обменных реакции  $\Delta_r G_T^o$  использовали термодинамические параметры, характеризующие процессы плавления оксидов и фторидов натрия, кальция и алюминия, значения приведённого термодинамического потенциала  $\Phi^o(T)$  и стандартных энтальпий веществ  $\Delta_f H_o^o$  при абсолютном нуле. Значения рассчитанных стандартных энергий Гиббса обменных реакций приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Стандартные энергии Гиббса обменных реакций

№	Обменная реакция	$\Delta_r G_T^o$ , Дж
1	$3/2\text{CaO(ж)} + \text{AlF}_3(\text{ж}) = 3/2\text{CaF}_2(\text{ж}) + 1/2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$	$-(279 \pm 5) \cdot 10^3 + (23 \pm 3) \cdot T$
2	$1/2\text{Na}_2\text{O(ж)} + 1/2\text{CaF}_2(\text{ж}) = 1/2\text{CaO(ж)} + \text{NaF}_2(\text{ж})$	$-(58,5 \pm 1) \cdot 10^3 + (2,45 \pm 0,3) \cdot T$
3	$3/2\text{Na}_2\text{O(ж)} + \text{AlF}_3(\text{ж}) = 3\text{NaF(ж)} + 1/2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$	$-(455 \pm 5) \cdot 10^3 + (30 \pm 3) \cdot T$

В четвертой главе рассматривается термодинамика системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ , F. Оксидно-фторидные расплавы системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  представляют собой электролит при электрохимическом получении алюминия.

Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  содержит ряд реальных соединений:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaAlF}_4$ , N5A, NA, NA11 (N –  $\text{Na}_2\text{O}$ , A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Соединения  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NaAlF}_4$ , NA плавятся конгруэнтно, а  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ , N5A, NA11 – инконгруэнтно. Диаграммы состояния  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$  – это квазибинары с простой эвтектикой. Разрезы  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ,  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  не являются квазибинарами.

Двойная система  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  является важнейшей солевой системой, поскольку, как говорилось выше, криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  представляет собой основу электролита алюминиевых электролизеров. Диаграмма плавкости этой системы была впервые изучена Федотьевым и Ильинским; с тех пор система  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  неоднократно привлекала внимание исследователей. В рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов расплавов  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  рассматривается состоящим из одноатомных заряженных частиц: положительно заряженных – катионов (это ионы металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) и аниона фтора. В соответствии с этой теорией активности фторидов в бинарной системе описываются выражениями:

$$RT \ln a_{\text{NaF(ж)}} = RT \ln a_{12} = RT \ln x_1 + x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)], \quad (7)$$

$$RT \ln a_{\text{AlF}_3(\text{ж})} = RT \ln a_{32} = RT \ln x_3 + x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)], \quad (8)$$



$x_1$  и  $x_3$  - ионные доли катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . В качестве стандартного состояния при определении активностей компонентов в расплаве выбран чистый жидкий (переохлажденный) компонент при температуре раствора.

Равновесие алюминатов с жидкими фторидами в общем виде можно описать уравнением:

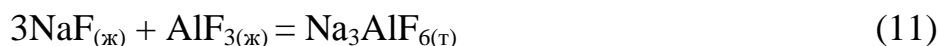


Стандартное изменение энергии Гиббса реакции (9)

$$\Delta G_T^\circ(9) = m \cdot RT \ln a_{\text{NaF}_{(ж)}} + n \cdot RT \ln a_{\text{AlF}_{3(ж)}} \quad (10)$$

Рассчитаем стандартные энергии Гиббса реакций (9), используя выражения для активностей компонентов, энергетические параметры модели и координаты линий ликвидус экспериментальной диаграммы  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ .

Так при обработке методом наименьших квадратов получили следующие данные:



$$\Delta G_T^\circ(11) = - (579 \pm 54) \cdot 10^3 + (358 \pm 25) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$5\text{NaF}_{(ж)} + 3\text{AlF}_{3(ж)} = 5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_{3(т)} \quad (12)$$

$$\Delta G_T^\circ(12) = - (3906,7 \pm 120) \cdot 10^3 + (3400 \pm 90) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

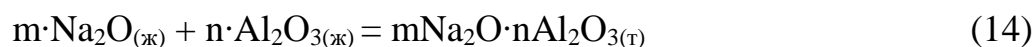
$$\text{NaF}_{(ж)} + \text{AlF}_{3(ж)} = \text{NaAlF}_{4(т)} \quad (13)$$

$$\Delta G_T^\circ(13) = - (83,3 \pm 2,9) \cdot 10^3 + (700 \pm 30) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчета диаграммы состояния  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  представлены на рис.1. Между данными, полученными различными исследователями, наблюдаются значительные расхождения. Очевидно, это объясняется трудностями экспериментального изучения данной системы, связанными с высокой летучестью фторида алюминия, а также с высокой реакционной способностью образующегося в системе расплава. Большинство авторов сходятся в том, что в интервале температур  $680 - 840^\circ\text{C}$  в данной системе могут существовать четыре твердые фазы ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NaF}$ ), а также фторидный расплав.

В последние десятилетия система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  была объектом многочисленных исследований. Система имеет значение для технологии получения глинозема, а также для использования некоторых ее соединений в новой технике. Ее исследование затруднено из-за высокой летучести оксида натрия.

Равновесия алюминатов с жидкими оксидами в общем виде можно описать уравнением:



Стандартное изменение энергии Гиббса реакции (14)

$$\Delta G_T^\circ(14) = m \cdot RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}_{(ж)}} + n \cdot RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)}} \quad (15)$$

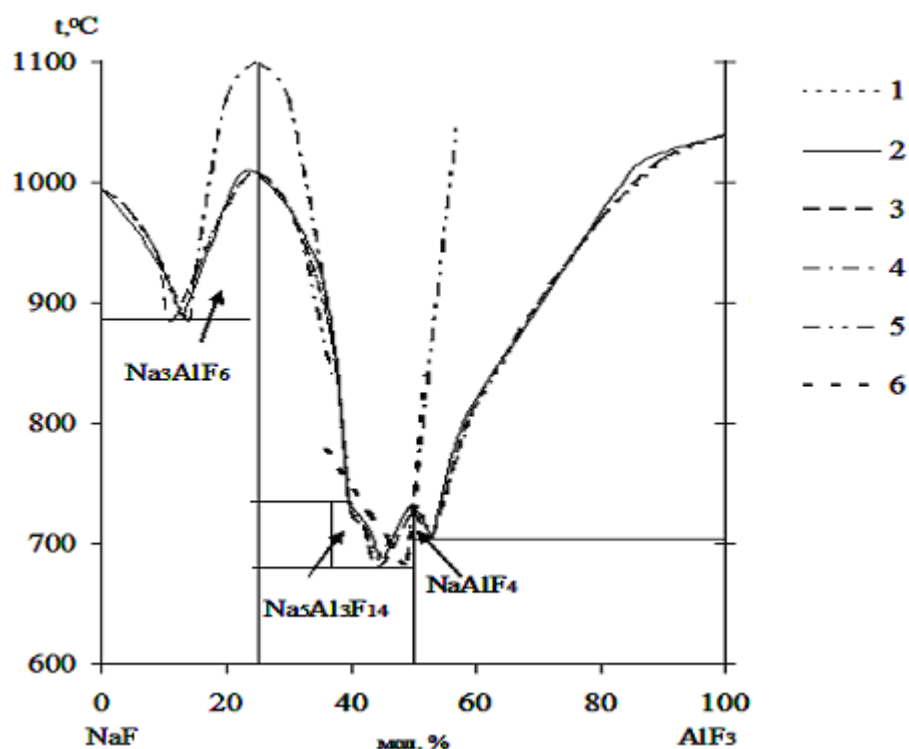


Рис. 1. Расчетная и экспериментальная диаграммы состояния системы NaF – AlF<sub>3</sub>:

1 – данные Федотьева П.П. и Ильинского В.П.; 2 – результаты нашего расчета; 3 – данные Готгарди В.; 4 – данные Кувакина М.А. и Кусакина П.С.; 5 – данные Ролина М.; 6 – данные Михайлова Г.Г. и Трофимова Е.А.

Используя выражения для активностей компонентов и энергетических параметров, по координатам линий ликвидус рассчитывали стандартные энергии Гиббса реакций.

Получены следующие данные:



$$\Delta G_T^\circ (16) = -(880 \pm 20) \cdot 10^3 + (260 \pm 20) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$0,5\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 0,5\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = \beta\text{-NaAlO}_{2(\text{т})} \quad (17)$$

$$\Delta G_T^\circ (17) = -(1305 \pm 40) \cdot 10^3 + (660 \pm 30) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$0,5\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 0,5\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = \alpha\text{-NaAlO}_{2(\text{т})} \quad (18)$$

$$\Delta G_T^\circ (18) = -(1114 \pm 70) \cdot 10^3 + (556 \pm 40) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

$$0,5\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 5,5\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17(\text{т})} \quad (19)$$

$$\Delta G_T^\circ (19) = -(331 \pm 20) \cdot 10^3 + (258 \pm 20) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчетов фазовых равновесий в системе Na<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 2. Учет концентрационной и температурной зависимостей энергетических параметров обобщенной модели «регулярных» ионных растворов позволил более точно описать экспериментальную диаграмму.

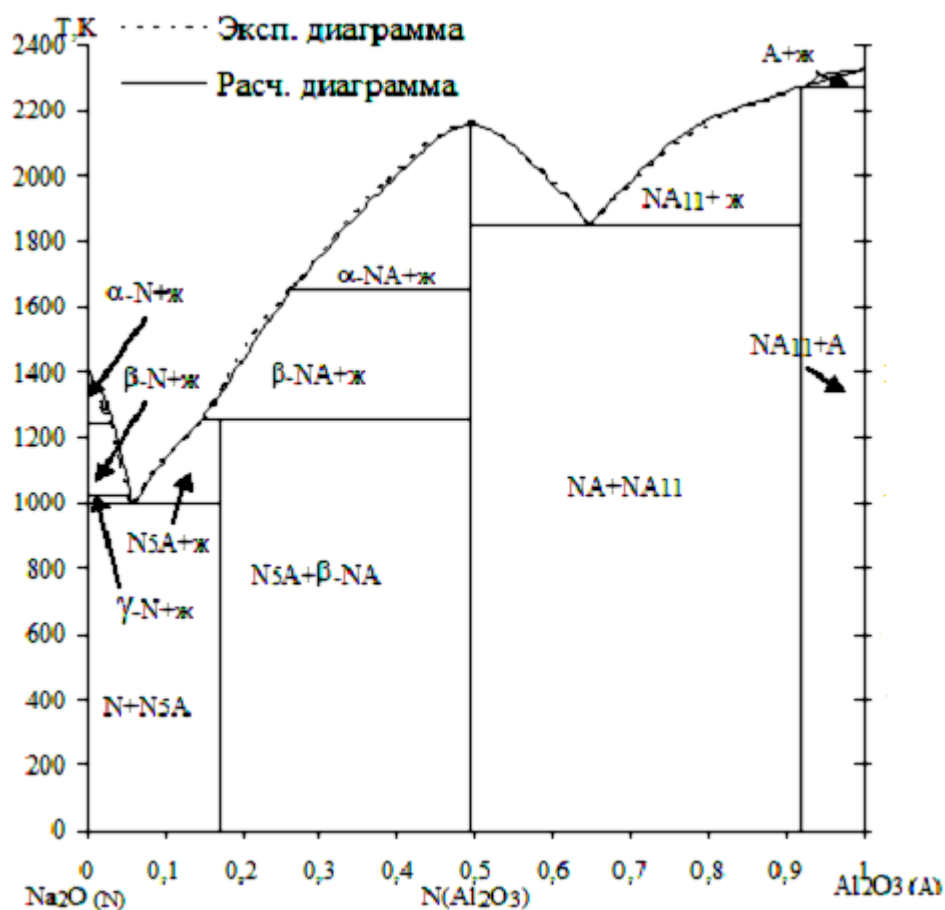


Рис. 2. Расчетная и экспериментальная диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Также для термодинамического моделирования диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  использовался программный пакет «FactSage» производства «GTT Technologies» (Канада, Германия).

Результаты термодинамического моделирования в программе «FactSage» для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 3. Согласно полученным данным координаты точек эвтектик сдвинуты относительно экспериментальных данных. Кроме того, не учитывается наличие нескольких аллотропических модификаций  $\text{Na}_2\text{O}$ , составы алюминатов натрия тоже разнятся. Таким образом, результаты расчета по теории «регулярных» ионных растворов согласуются с литературными данными лучше, чем результаты расчета, полученные при использовании программного пакета «FactSage».

Экспериментальные данные по системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$  отсутствуют из-за высокой летучести компонентов. Используя метод Шредера – Ле Шателье, рассчитывали диаграмму в нулевом приближении. Дальнейшее уточнение координат фазовой диаграммы проводилось в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов. Расчетные варианты диаграммы состояния  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$  представлены на рис. 4. Как следует из полученных данных, состав эвтектики изменяется в пределах 0,45 – 0,6 мольной доли  $\text{NaF}$ , а температура эвтектики различается в пределах 250 градусов.

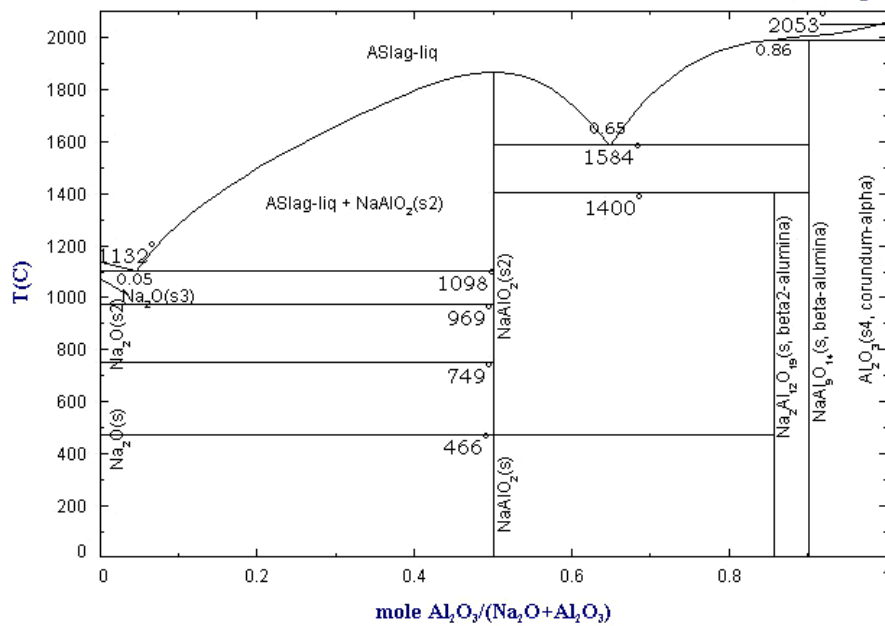


Рис. 3. Результаты термодинамического моделирования диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в программном пакете «FactSage»

Расчетные варианты диаграммы состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  представлены на рис. 5. Координаты точки эвтектики ( $N(\text{AlF}_3) = 0,6$ ,  $T = 1105$  К) совпадают в вариантах 1 и 3. Эвтектика, рассчитанная по методу Шредера-Ле Шателье, смещена и составляет  $N(\text{AlF}_3) = 0,74$ ,  $T = 1170$  К.

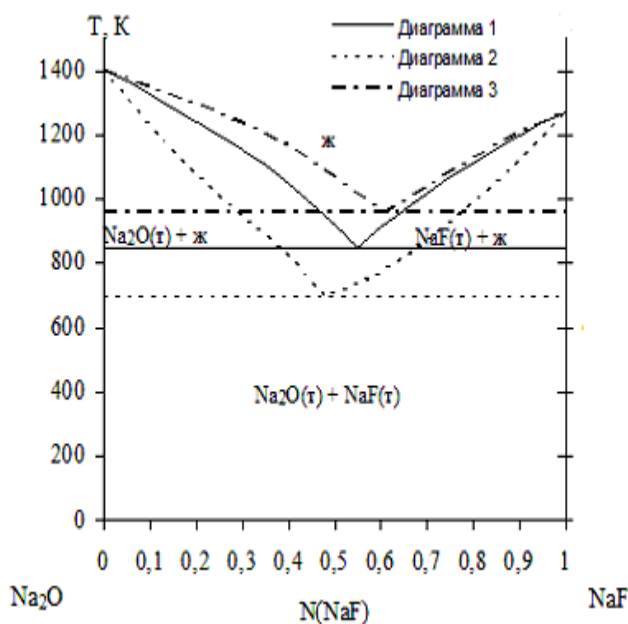


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ :

1 – расчетная диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$  с использованием энергетических параметров, зависящих от состава и температуры; 2 – расчетная диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$  по методу Шредера-Ле Шателье (совершенный раствор); 3 – расчетная диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$  с использованием энергетических параметров, зависящих только от состава

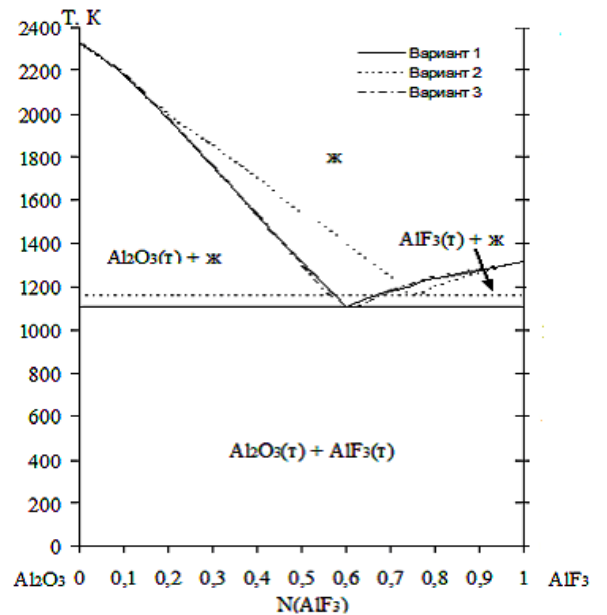


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ :

1 – расчетная диаграмма системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  с использованием энергетических параметров, зависящих от состава и температуры; 2 – расчетная диаграмма системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  по методу Шредера-Ле Шателье; 3 – расчетная диаграмма системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  с использованием энергетических параметров, зависящих только от состава.

Результаты моделирования фазовых равновесий в системе  $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$  представлены на рис. 6.

Моделирование функций смешения расплавов системы  $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$  проводилось относительно стандартного состояния чистые жидкие (переохлаждённые) компоненты.

Изменение энергии Гиббса при образовании одного моля реального раствора определяется соотношением:

$$G_m^M = G_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^\circ = RT \sum_{i=1}^k N_i \cdot \ln a_i = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \Delta\mu_i, \quad (20)$$

где  $N_i$  – мольная доля компонента (оксида, фторида) в растворе;  $a_i$  – его термодинамическая активность;  $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ$  – относительный химический потенциал компонента. Аналогично определяются молярные изменения энтальпии и энтропии раствора

$$H_m^M = -T^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}, \quad (21)$$

$$S_m^M = - \left( \frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (22)$$

Избыточная энергия Гиббса расплава:

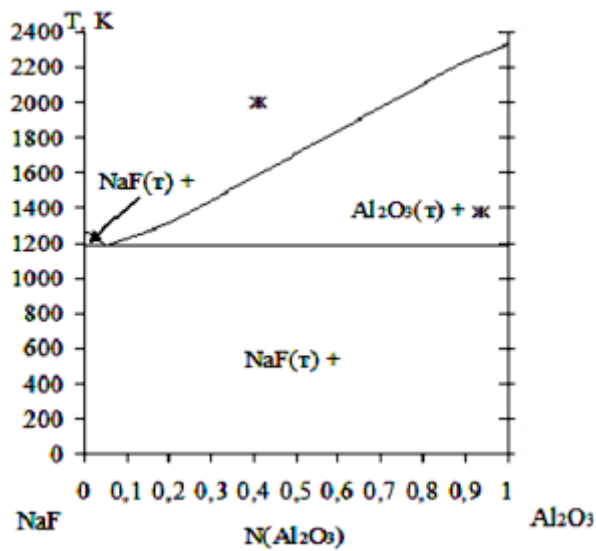
$$G^E = G_m - G_m^{cov} = G_m^M - G_m^{M, cov} = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^E. \quad (23)$$

Для избыточной энтальпии раствора имеем:

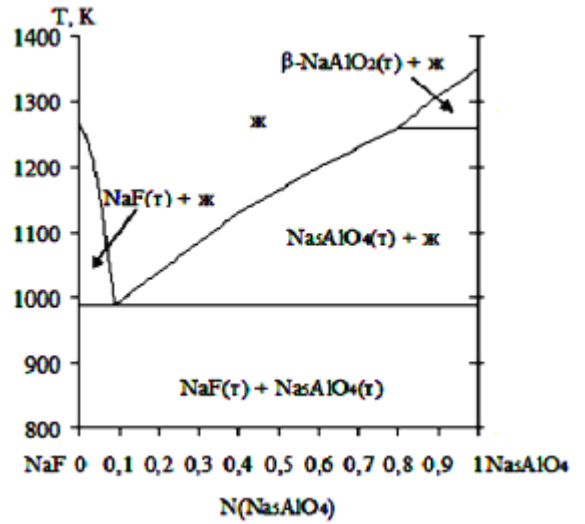
$$H^E = H_m^M = -T^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}. \quad (24)$$

Избыточная энтропия смешения:

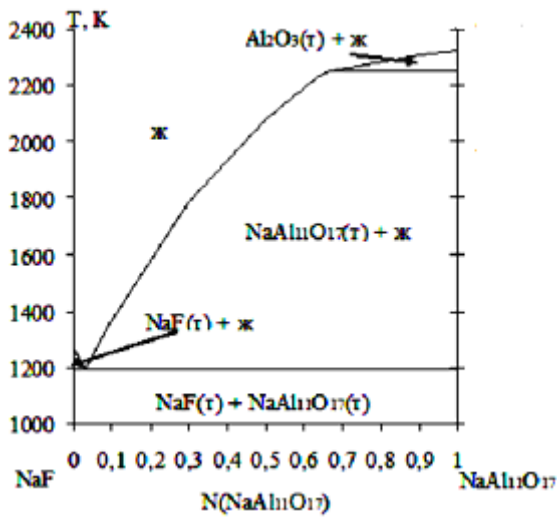
$$S^E = S_m - S_m^{cov} = \frac{H^E - G^E}{T} = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (25)$$



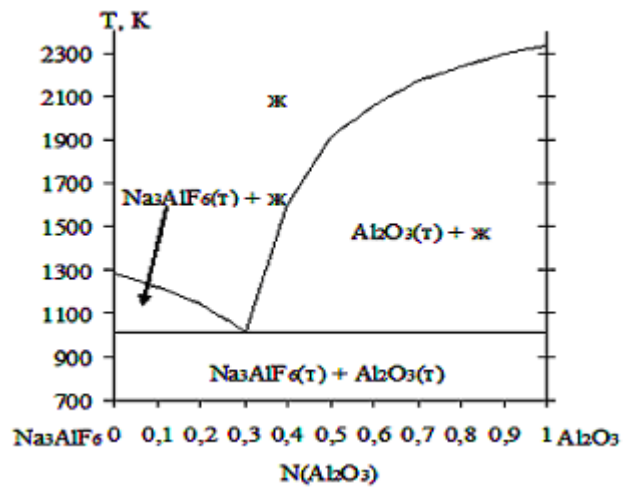
а



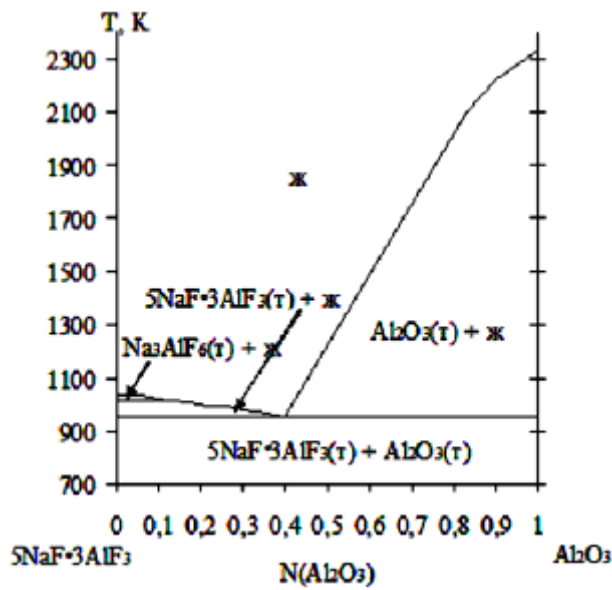
б



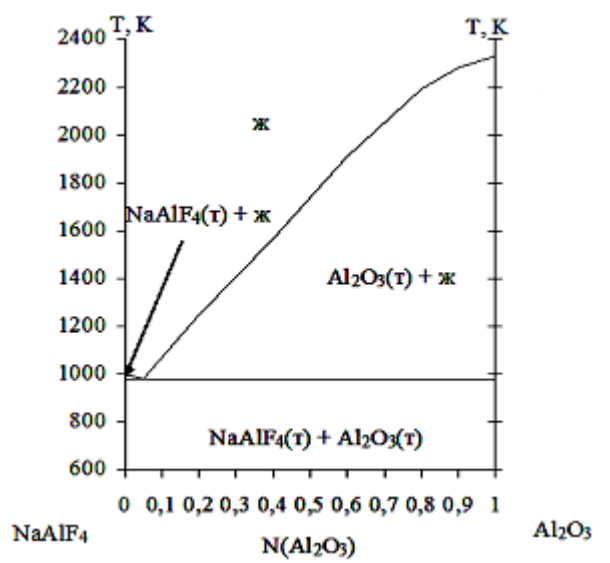
в



г



д



е

Рис. 6. Квазибинары: а)  $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$ ; в)  $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ; г)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; д)  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; е)  $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Фторидные расплавы системы NaF – AlF<sub>3</sub> устойчивы при всех температурах 1073 – 1373 К ( $G_m^M < 0$ ), испытывают отрицательные отклонения от идеальности ( $G^E < 0$ ). При 1000 – 1100 °С расплавы образуются с поглощением тепла ( $H_m^M > 0$ ) и с разупорядочением ( $S_m^M > 0$ ). Избыточная энергия Гиббса  $G^E$  отрицательна и по абсолютной величине изменяется в пределах 0 – 50 кДж/моль.

Расплавы Na<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются с экзотермическим эффектом ( $H_m^M < 0$ ) и упорядочением ( $S_m^M < 0$ ). При 1500 – 1600 °С расплавы данной системы являются устойчивыми ( $G_m^M < 0$ ) во всей области их существования. Они испытывают сильные отрицательные отклонения (по  $G^E$ ) от идеальности. Однако, ситуация в корне меняется при 55 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и выше и температурах 1700 – 1800 °С. Здесь расплавы теряют устойчивость ( $G_m^M > 0$ ), испытывая положительные отклонения от идеальности ( $G^E > 0$ ).

С точки зрения термодинамики расплавы системы Na<sub>2</sub>O – NaF (1073 – 1373 К), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub> (1173 – 1473 К) являются устойчивыми фазами ( $G_m^M < 0$ ). Они испытывают отрицательные отклонения ( $G^E < 0$ ) от идеальности. Стабилизирующим фактором систем выступает энтропийный ( $S_m^M > 0$ ,  $S^E > 0$ ,  $H_m^M = H^E > 0$ ), так как расплавы Na<sub>2</sub>O – NaF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub> образуются с эндотермическим эффектом ( $H_m^M > 0$ ) и разупорядочением ( $S_m^M > 0$ ).

В **пятой главе** рассматривается термодинамика системы Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> // O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>. Оксидно-фторидные расплавы системы CaO – CaF<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub> широко используются в качественной металлургии для рафинирования металлических расплавов. Диаграмма состояния системы CaO – CaF<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub> содержит ряд реальных квазибинаров и промежуточных фаз: CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>, CA, C<sub>3</sub>A, C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F и C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F (C – CaO, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F – CaF<sub>2</sub>). Соединения CA<sub>2</sub>, CA, C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F и C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F плавятся конгруэнтно, а CA<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>A – инконгруэнтно. Диаграммы состояния CaF<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO – CaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> – AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> – CA<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> – C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F, CA – C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F, CaO – C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F, C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F – C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F – это квазибинары с простой эвтектикой. Разрезы CaF<sub>2</sub> – CA<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>A – C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F не являются квазибинарами. В области, примыкающей к CaF<sub>2</sub>, в тройной системе имеется купол расслаивания в жидкой фазе. На диаграмме имеются поля CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, а также всех двойных алюминатов кальция. В системе имеются два тройных соединения C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F<sub>l</sub> и C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F<sub>l</sub>, причем второе является фторидным производным алюмината C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Поля кристаллизации всех фаз имеют продольную направленность к CaF<sub>2</sub>, причем поле CaO является наибольшим, а C<sub>3</sub>A – наименьшим. Поле CA тоже достаточно мало.

Термодинамические свойства расплавов системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляют значительный интерес для металлургии, технологий керамических материалов и цемента. Для их определения проведено значительное количество экспериментальных исследований. Однако достоверные термодинамические данные в области высоких температур (выше 1800 К) практически отсутствуют.

У диаграммы состояния системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. 7): CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>, CA и C<sub>3</sub>A (C – CaO, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

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 масс – спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (табл 2). Разными авторами при моделировании термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов использовались модели молекулярных ассоциированных растворов, регулярных и субрегулярных ионных растворов. При этом возникали принципиальные проблемы в согласовании фазовых диаграмм состояния с термодинамическими свойствами фаз, установленными другими авторами.

Таблица 2

Энергии Гиббса реакций образования двойных и тройных соединений системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaF<sub>2</sub>\*

№ п/п	Соединение	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$ , Дж	Температурный интервал	Источник
1	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14720 – 18,14·T	1833 – 2033 К	**
2	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22900 – 28,10·T	1833 – 2033 К	**
3	CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– 6300 – 9,94·T	1833 – 2033 К	**
4	CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– 2880 – 5,00·T	1833 – 2033 К	**
5	C <sub>3</sub> A <sub>3</sub> F	– 6356 – 10,45·T	1600 – 1773 К	***
6	C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> F <sub>1</sub>	– 12040 – 8,20·T	1600 – 1773 К	***

\* - Стандартное состояние – чистый твердый компонент.

\*\* 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.

\*\*\* Зайцев, А.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе CaF<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO / А.И. Зайцев, Н.В. Королёв, Б.М. Могутнов // I Советско – чехословацкий симпозиум по теории металлургических процессов : тез. докл. – 1989. – Ч 1. – С. 82 – 87.

Так Д.М. Лаптев, рассчитывая диаграмму плавкости CaO – SiO<sub>2</sub>, ввёл понятие о «термохимической» теплоты плавления CaO, которая отличается от термодинамической и особым «расчётным» способом меняется с температурой. За счёт концентрационной и температурной зависимостей энергии смешения компонентов эти проблемы согласования снимаются. Результаты расчётов фазовых равновесий в системе CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 7. Линия ликвидус расчётной диаграммы состояния



практически совпадают с экспериментальной, что свидетельствует об применимости используемой модели раствора для описания термодинамических свойств расплавов.

В работе также изучалось влияние изменения теплоемкости системы в процессах плавления оксидов и фторидов кальция и алюминия на величину энергетических параметров системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако расчеты показали, что учет температурных зависимостей теплоемкостей жидкой и твердой фаз не вносит существенного вклада в величины термодинамических свойств данной системы.

Система  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$  имеет значение для анализов процессов, протекающих в основных шлаках и цементных клинкерах, при условиях добавок плавикового шпата. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$  – это система с эвтектикой при  $1362\text{ }^\circ\text{C}$  и  $82,7\text{ мас. \% CaF}_2$ . Практически те же данные получены при использовании метода плавления конусов и термического анализа: эвтектика состава  $76,5\text{ мол.\%}$  ( $81,9\%$  по массе),  $\text{CaO}$  плавится при  $1360\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 8).

При моделировании термодинамических свойств этой бинарной системы использовались модели молекулярных, субрегулярных и совершенных ионных растворов. При этом значения энтропии оказывались всегда завышенными. В работе моделировали термодинамические свойства системы в рамках обобщённой теории «регулярных» ионных растворов.

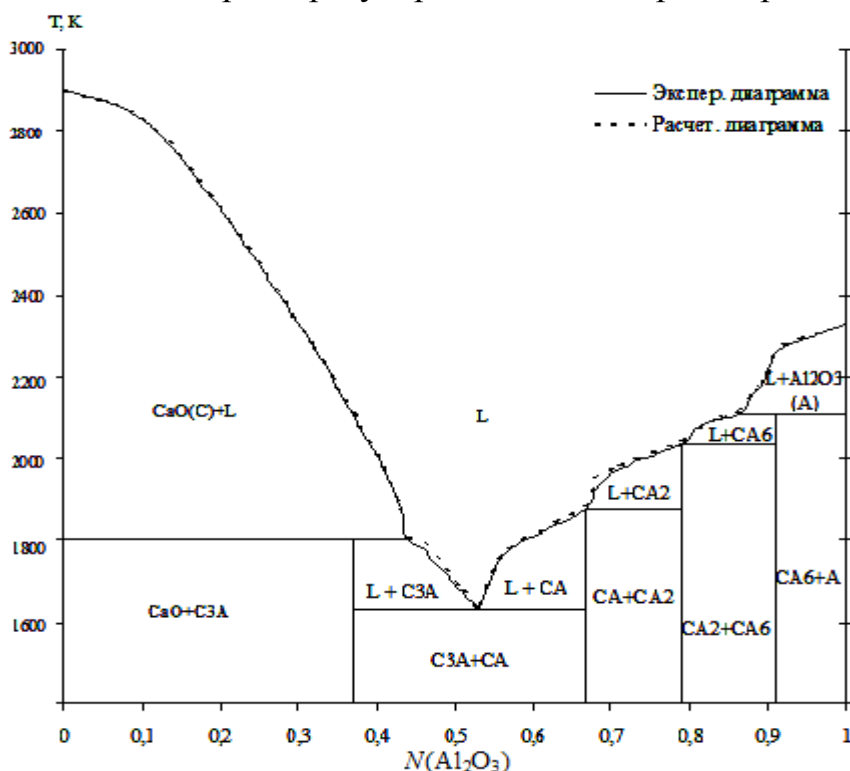


Рис. 7. Экспериментальная и расчётная фазовые диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Визуально-политермическим и частично дифференциально-термическим методом определено, что диаграмма состояния системы  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$  является простой эвтектической с эвтектикой при  $820\text{ }^\circ\text{C}$  и  $64\%$  (мол.)  $\text{CaF}_2$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$ , рассчитанная в рамках используемой теории, хорошо согласуется с экспериментальной диаграммой, а расчетная эвтектика совпадает с экспериментальной (рис. 9).

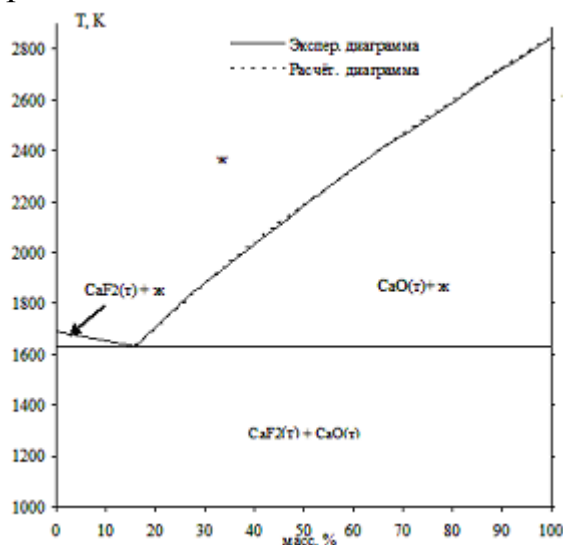


Рис. 8. Экспериментальная и расчётная фазовые диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$

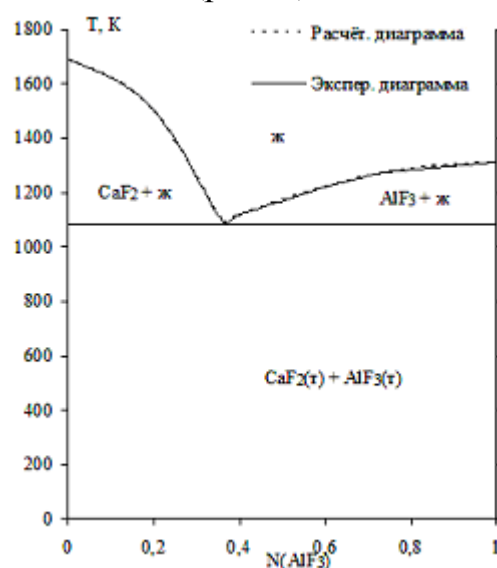
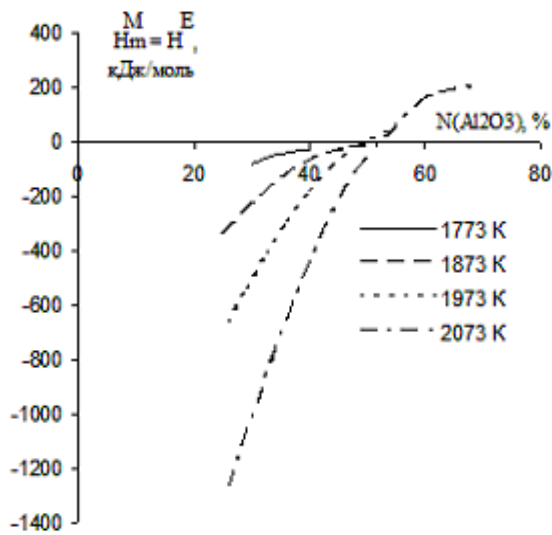


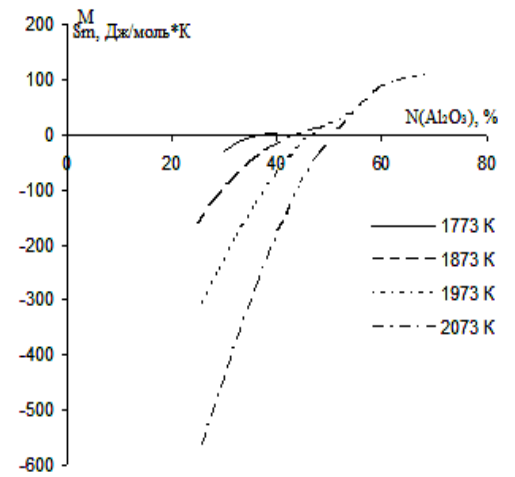
Рис. 9 Экспериментальная и расчётная фазовые диаграммы состояния  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$

Результаты расчётов функций смешения и избыточных функций системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $1500 - 1800^\circ\text{C}$  представлены на рис. 10. Известково-глинозёмистые расплавы устойчивы при всех температурах ( $G_m^M < 0$ ), испытывают отрицательные отклонения от идеальности ( $G^E < 0$ ). При концентрациях  $\text{CaO}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

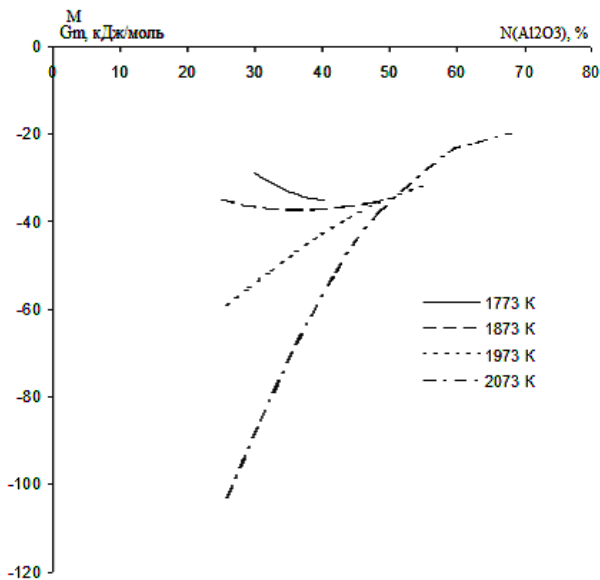
С точки зрения термодинамики  $G_m^M$  расплавы системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$  являются более устойчивой фазой, чем известково-глинозёмистые расплавы. Они испытывают также более сильные отрицательные отклонения (по  $G^E$ ) от идеальности. Однако, в отличие от расплавов  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , в оксифторидах 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 ( $S_m^M \gg 0$ ).



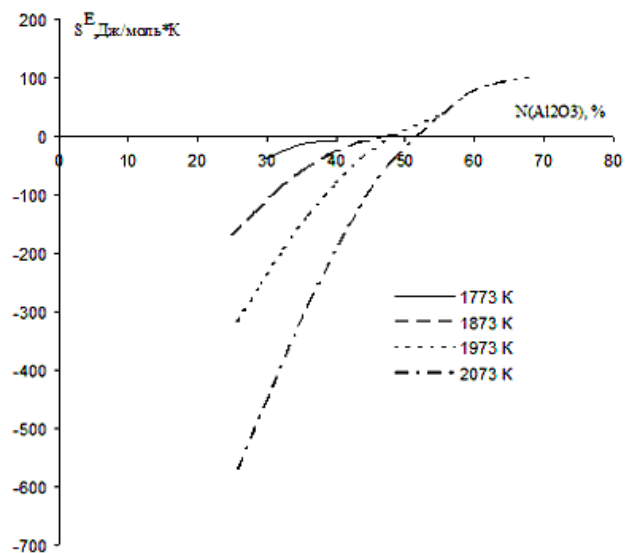
а



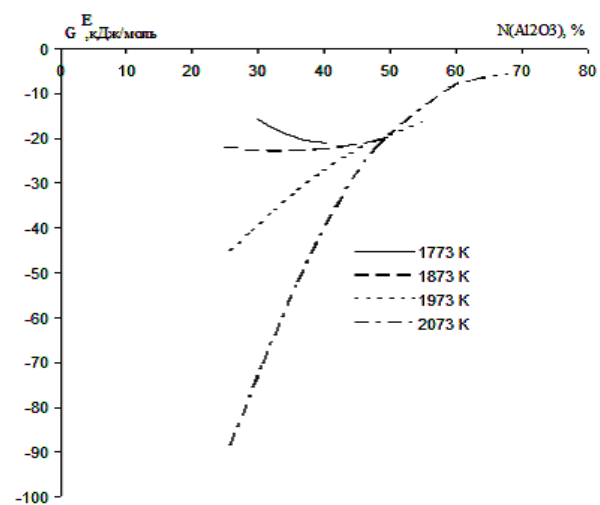
б



в



г



д

Рис. 10. Функции смешения и избыточные функции системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур 1500 – 1800 °С:

- а) молярная (избыточная) энтальпия смешения;
- б) молярная энтропия смешения;
- в) молярная энергия Гиббса смешения;
- г) избыточная энтропия смешения;
- д) избыточная энергия Гиббса смешения

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплавах с CaF<sub>2</sub> эндотермичность процесса сильно увеличивается. Стабилизацию системы при 1600 – 1800 °С удаётся обеспечить за счёт большой энтропии смешения ( $S_m^M \gg 0$ ): известно, что замена кислорода фтором приводит к упрощению аниона алюминия.

Наряду с сечениями, проходящими через простые оксиды, были рассмотрены термодинамические свойства расплавов разрезов CaF<sub>2</sub> – CaO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где n = 6, 2 и 1. Сечение CaF<sub>2</sub> – CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является более термодинамически устойчивым, чем CaF<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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<sub>2</sub> 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 CaF<sub>2</sub> – CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1500 °С и концентрации CaF<sub>2</sub> ~ 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 CaF<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Только здесь между фторидом и алюминатом кальция существует устойчивое тройное соединение C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F, плавящееся 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<sub>2</sub> 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 CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaF<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, устойчивые двойные и тройные

соединения. Модельные значения термодинамических свойств расплавов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  не противоречат имеющимся экспериментальным данным.

В **шестой главе** как пример практического использования результатов работы дана термодинамическая оценка серопоглотительной способности шлаков системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ . Впервые построена полная фазовая диаграмма системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$  (рис. 11). Показано, что шлаки с содержанием 60 масс. %  $\text{CaF}_2$  и 40 масс. %  $\text{CaO}$  плавятся при температуре порядка 1450 °С. Растворимость  $\text{CaS}$  в них достигает 40 масс. %. Продувка стали в печи-ковше силикокальцием в присутствии такого синтетического шлака обеспечивает минимальное содержание серы в жидкой стали порядка 0,0002 масс. %.

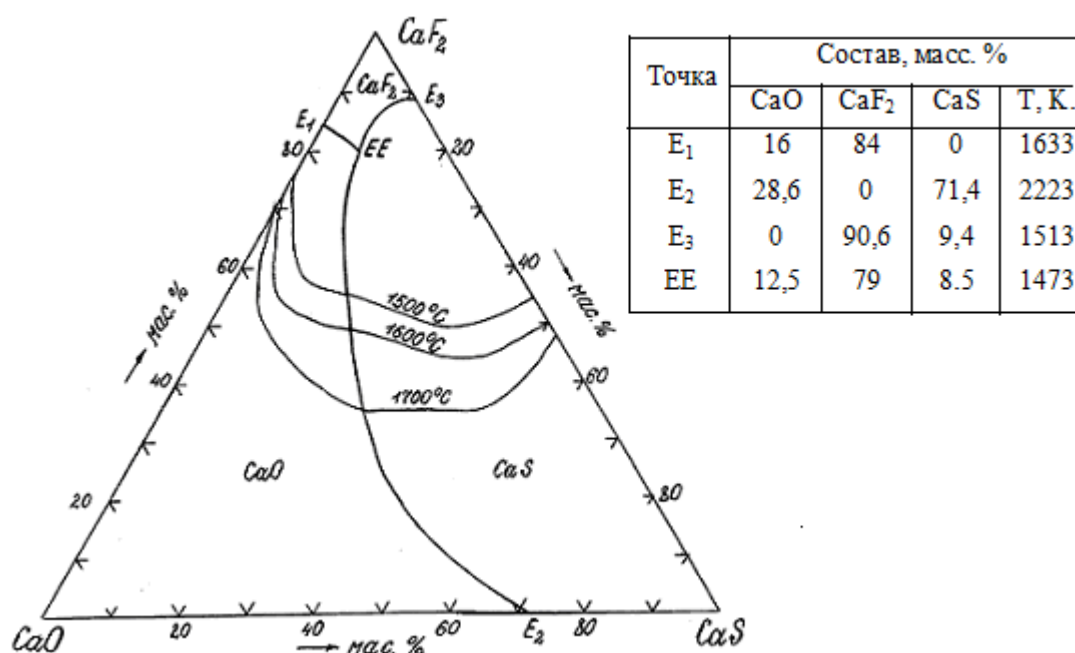


Рис. 11. Расчетная фазовая диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$

В **заключении** обобщены данные работы, по результатам которых можно сделать следующие выводы.

1. Из различных литературных источников сформирована база согласованных термодинамических данных: теплоты и температуры плавления чистых оксидов и фторидов, стандартные энергии Гиббса образования двойных и тройных соединений, фазовые диаграммы систем.

2. Установлена применимость обобщенной теории «регулярных» ионных растворов для описания термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов натрия, кальция и алюминия. Рассчитаны энергетические параметры теории и энергии Гиббса образования соединений фторидов и оксидов из компонентов расплавов. Оценены энергии Гиббса обменных реакций.

3. Проведено термодинамическое моделирование двойных диаграмм состояния  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF} -$

$\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , которые согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

4. Оценены избыточные термодинамические функции и функции смешения оксидных, фторидных и оксидно-фторидных расплавов исследуемой системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .

5. По результатам расчетов дана термодинамическая оценка серопоглотительной способности шлаков системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ .

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.**

**Статьи в изданиях, которые по решению ВАК включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов:**

1. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов / А.Г. Тюрин, **С.Е. Працкова** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 7. – № 1 (260). – С. 29 – 34.

2. Тюрин, А.Г. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  / А.Г. Тюрин, **С.Е. Працкова** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 23 – 27.

3. **Працкова, С.Е.** Фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов натрия и алюминия / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36. – №12. – С. 163 – 167.

4. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  / А.Г. Тюрин, **С.Е. Працкова** // Расплавы. – 2014. – №3. – С. 73 – 84.

**Другие публикации и тезисы докладов:**

5. Тюрин, А.Г. Триангуляция системы  $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$  и фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов / А.Г. Тюрин, **С.Е. Працкова**, М.В. Анненкова // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: труды IX Российский семинара.– Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2008. – С. 40 – 42.

6. Тюрин, А.Г. Моделирование фазовой диаграммы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$  / А.Г. Тюрин, **С.Е. Працкова**, С.А. Ярин // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: труды X Российский семинара.– Курган: Издательство Курганского гос. ун-та, 2010. – С. 56 – 58.

7. Тюрин, А.Г. Термодинамические свойства расплавов  $\text{NaF} - \text{CaF}_2$  / А.Г. Тюрин, **С.Е. Працкова** // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: Труды X Российский семинара.– Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2010. – С. 109 – 110.

8. **Працкова, С.Е.**, Тюрин А.Г. Термодинамические свойства расплавов системы  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // XXI Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 150 – летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского: тез. докл. – Екатеринбург: УрГУ, 2011. – С. 273.

9. **Працкова, С.Е.** К термодинамике расплавов системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // XIX Менделеевский съезд по общей и

прикладной химии: тез. докл. – Волгоград: ПУНЛ Волг ГТУ, 2011. – Т. 3. – С. 357.

10. **Pratskova, S.E.** Modeling equilibrium in the system  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  / S.E. Pratskova, A.G. Tyurin // Abstracts of the XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: in Vol. 2. – Samara: Samara State Technical University, 2011. – Vol. 2. – P. 69 – 70.

11. **Працкова, С.Е.** Моделирование термодинамических свойств квазибинаров  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин, Е.С. Нечаева // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»: в 4 т. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – Т. 3. – С. 8 - 11.

12. **Працкова, С.Е.** Моделирование термодинамических равновесий в системе  $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // Сборник тезисов докладов: IX Всероссийская школа - конференция молодых ученых «КОМУ - 2010» - Ижевск: ФТИ УрОРАН, ИжГТУ, 2011. – С. 78 – 79.

13. **Працкова, С.Е.** Термодинамика оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} / \text{F}^-, \text{O}^{2-}$  / С.Е. Працкова // VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием: тез. докл. – Спб.: Издательство Соло, 2012. – С. 482 – 484.

14. **Працкова, С.Е.** Термодинамика оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // XXII Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 100 – летию со дня рождения А.А. Тагер: тез. докл. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 197 – 199.

15. Тюрин, А.Г. Избыточные функции расплавов системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$  / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды XI Российского семинара / под общей ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Издательство КГУ, 2012. – с. 45 – 46.

16. **Працкова, С.Е.** Методика проведения термодинамических расчётов для оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // XXIII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – С. 293 – 294.

17. **Pratskova, S.E.** Modeling equilibrium involving oxide-fluoride system Na, Ca, Al // O, F / S.E. Pratskova, A.G. Tyurin // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Moscow: MITHT Publisher, 2013. – P. 291.

18. **Працкова, С.Е.** Термодинамические функции смешения и избыточные функции расплавов системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$  / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // Материалы докладов XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»: в 2 т. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – Т. 1. – С. 275 – 277.