

Н.Ф. Якушевич, А.А. Бесхмельницкая

Сибирский государственный индустриальный университет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $K_2O - SiO_2$

Силикаты калия входят в состав большого числа минералов и поэтому представляют исключительный интерес для химии, геохимии и петрологии. Они широко используются в производстве стекла, керамики, в металлургии, строительстве и т.п. Теоретический интерес к силикатам калия обусловлен, с одной стороны, уникальной способностью кремнезема образовывать неорганические полимерные молекулы произвольной величины и пространственной конфигурации и, с другой, – исключительно высокой интенсивностью гетеромолекулярного взаимодействия. Такое взаимодействие не находит адекватной трактовки с точки зрения господствующих представлений о расплавленных силикатах как ионных жидкостях (см., например, работы [1 – 3]).

В настоящее время информация о термодинамических свойствах расплавов $K_2O - SiO_2$ противоречива. В значительной части выполненных работ [4 – 6] определены лишь относительные (по отношению к какому-нибудь составу) активности оксида калия. Экспериментальные исследования проведены в работах [7 – 10], но их результаты различаются более чем в 40 раз.

В исследованиях [3, 11 – 17] разработана методика, позволяющая существенно расширить концентрационно-температурный интервал исследований методом кнудсеновской масс-спектрометрии.

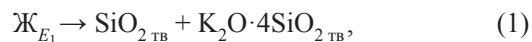
В настоящей работе с целью получения более корректных взаимосвязанных данных проведен дополнительный термодинамический анализ. Результаты работы [18] и других авторов представлены на диаграмме состояния системы $K_2O - SiO_2$ в виде линий изоактивности a_{K_2O} как функции состава и температуры (рис. 1), что позволило ограничить пределы определения активности компонентов областью гомогенных шлаковых расплавов, зависящей от температуры и положения линии ликвидуса, обозначающей параметры равновесия оксидного расплава с твердым диоксидом кремния, а также показать возможность резкого изменения активностей компонентов при низких температурах при выделении из расплавов твердых силикатов. В этом случае линии изоактивностей пересекают двухфазные области (расплав и твердый силикат), в пределах которых состав жидкой фазы и активности компонентов расплавов должны иметь постоянные значения. Наложение

результатов исследований на диаграмму состояния позволило получить уточненные зависимости значений a_{K_2O} , закономерно возрастающих с повышением температуры и уменьшением концентрации диоксида кремния.

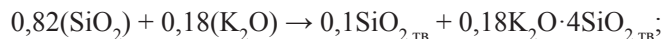
Приняв за основу скорректированные значения a_{K_2O} , рассчитали по уравнению Гиббса-Дюгема [19] значения a_{SiO_2} , также представленные в виде линий изоактивностей на диаграмме состояния, значения которых закономерно уменьшаются от 1 на линии ликвидус до 0,1 при $x_{SiO_2} = 0,65$.

Дополнительно, с целью оценки корректности полученных зависимостей, рассчитаны активности компонентов для инвариантных точек диаграммы состояния системы $K_2O - SiO_2$.

Для эвтектической точки E_1 ($T = 1040$ К, $SiO_2 = 73,2\%$):



или, соблюдая условия материального баланса,



$$K_{(1)} = \frac{1}{a_{SiO_2}^{0,82} \cdot a_{K_2O}^{0,18}}, a_{SiO_2} = 1;$$

$$K_{(1)} = \frac{1}{a_{K_2O}^{0,18}} = a_{K_2O}^{-0,18}, \ln K_{(1)} = -0,18 \ln a_{K_2O},$$

$$-\ln a_{K_2O} = \frac{\ln K_{(1)}}{0,18} = -\frac{\Delta G_{(1)}^\circ}{0,18RT};$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 0,18 \Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2 (1040\text{ К})}^\circ;$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2 (298\text{ К})}^\circ = -365,7246 \text{ кДж/моль [20];}$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot 4SiO_2 (298\text{ К})}^\circ = 0,026 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К) [21];}$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2 (1040\text{ К})}^\circ = -338,2973 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 0,18(-338,2973) = 60,8935 \text{ кДж;}$$

$$a_{K_2O} = 1,0 \cdot 10^{-17}.$$

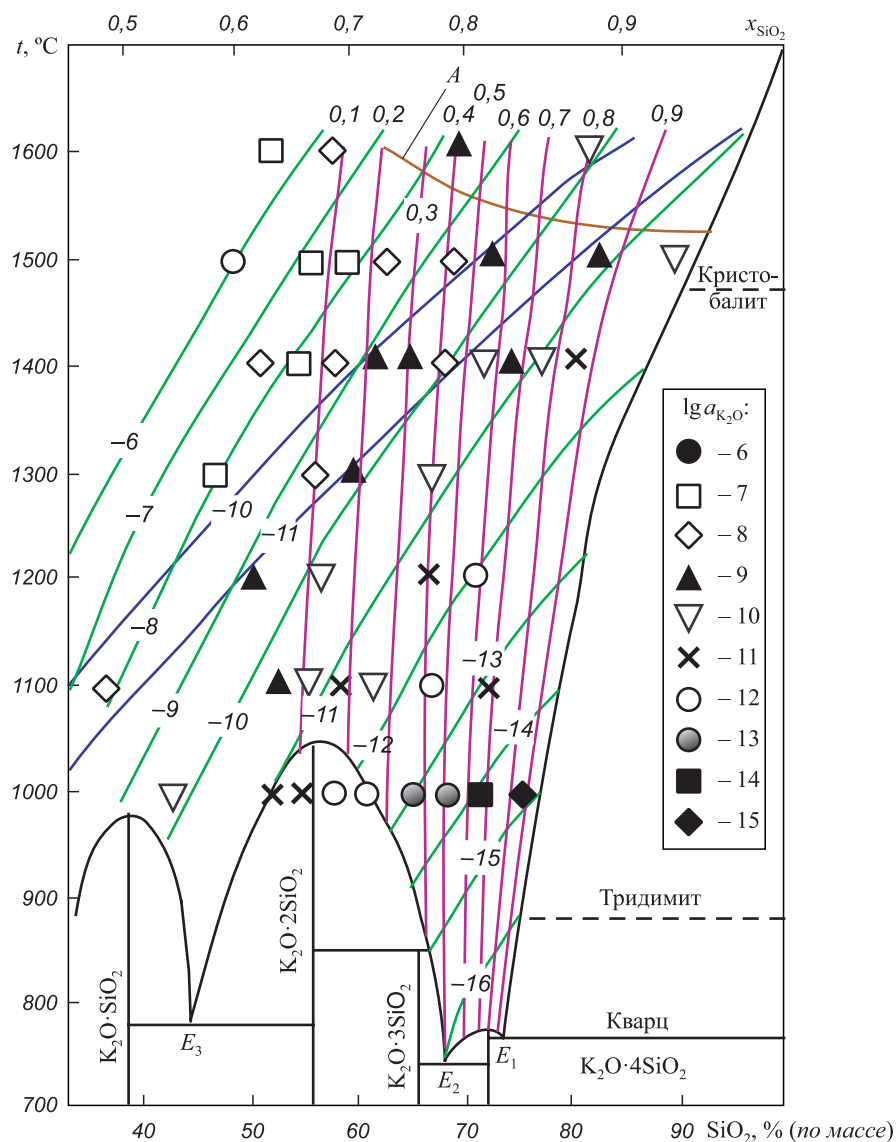
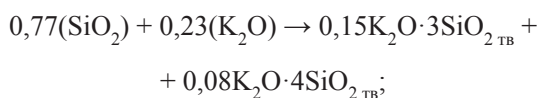


Рис. 1. Термодинамические характеристики системы $K_2O - SiO_2$:
 — $lg a_{K_2O}$; цифры $-6 \div -16$ у кривых — значения $lg a_{K_2O}$; — $lg P_{K_2O}$; цифры $-10 \div -11$ у кривых — значения $lg P_{K_2O}$;
 — $-a_{SiO_2}$; цифры $0,1 \div 1,0$ у кривых — значения a_{SiO_2} ; — (A) — равновесие реакции (7).
 Точки — значения $lg a_{K_2O}$ по данным работ [4, 6–10, 18]

Для эвтектической точки E_2 ($T = 1015$ К, $SiO_2 = 67,8$ %):



или из условий материального баланса



$$K_{(2)} = a_{SiO_2}^{-0,77} \cdot a_{K_2O}^{-0,23};$$

$$\ln K_{(2)} = -0,77 \ln a_{SiO_2} - 0,23 \ln a_{K_2O};$$

$$\ln K_{(2)} = -\frac{\Delta G_{(2)}^0}{RT};$$

$$\Delta G_{(2)} = 0,15 \Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2 (1015 K)}^0 + 0,08 \Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2 (1015 K)}^0;$$

$$\Delta H_{K_2O \cdot 3SiO_2 (298 K)}^0 = -309,7774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot 3SiO_2 (298 K)}^0 = 3,3047 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Значения $\Delta H_{f(298 K)}^0$ и $\Delta S_{f(298 K)}^0$ для $K_2O \cdot 3SiO_2$ рассчитаны по методике, представленной в работе [21]:

$$\Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2 (1015 K)}^0 = -348,4980 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2 (1015 K)}^0 = -296,2272 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{(2)} = 0,15 \cdot (-348,4980) + 0,08 \cdot (-296,2272) = -75,9270 \text{ кДж};$$

$$\ln K_{(2)} = 9,0072.$$

При $a_{K_2O} = 1 \cdot 10^{-16}$ получаем

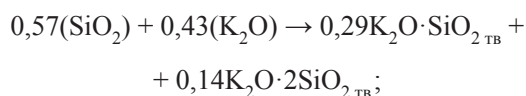
$$\ln a_{SiO_2} = \frac{\ln K_{(2)} + 0,23 \ln a_{K_2O}}{-0,77} = -0,693;$$

$$a_{SiO_2} = 0,5.$$

Для эвтектической точки E_3 ($T = 1053$ К, $SiO_2 = 45,2$ %) расчет следующий:



или, соблюдая условия материального баланса,



$$K_{(3)} = a_{SiO_2}^{-0,57} \cdot a_{K_2O}^{-0,43};$$

$$\ln K_{(3)} = -0,57 \ln a_{SiO_2} - 0,43 \ln a_{K_2O} = \frac{-\Delta G_{(3)}^0}{RT};$$

$$\Delta G_{(3)}^0 = 0,29 \Delta G_{K_2O \cdot SiO_2 (1053 K)}^0 + 0,14 \Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2 (1053 K)}^0;$$

$$\Delta H_{K_2O \cdot SiO_2 (298 K)}^0 = -261,5 \text{ кДж/моль [20];}$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot SiO_2 (298 K)}^0 = 1,3458 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К) [20];}$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot SiO_2 (1053 K)}^0 = -260,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{K_2O \cdot 2SiO_2 (298 K)}^0 = -2495,0855 \text{ кДж/моль [20];}$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot 2SiO_2 (298 K)}^0 = 0,1906 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К) [20];}$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2 (1053 K)}^0 = -310,034 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{(3)}^0 = 0,29(-260,8) + 0,14(-310,034) = -119,036 \text{ кДж};$$

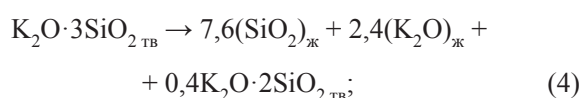
$$\ln K_{(3)} = 13,6.$$

При $a_{K_2O} = 1 \cdot 10^{-10,5}$ находим, что

$$\ln a_{SiO_2} = \frac{\ln K_{(3)} + 0,43 \ln a_{K_2O}}{-0,57} = -5,627;$$

$$a_{SiO_2} = 0,0036.$$

Для перитектической точки J ($T = 1123$ К, $SiO_2 = 66$ %) с учетом условий материального баланса реакция запишется так:



$$K_{(4)} = a_{SiO_2}^{-7,6} \cdot a_{K_2O}^{-2,4};$$

$$\ln K_{(4)} = -7,6 \ln a_{SiO_2} - 2,4 \ln a_{K_2O} = -\frac{\Delta G_{(4)}^0}{RT};$$

$$\Delta G_{(4)}^0 = 0,4 \Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2 (1123 K)}^0 - \Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2 (1123 K)}^0;$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2 (1123 K)}^0 = -325,2877;$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2 (1123 K)}^0 = -680,8906;$$

$$\Delta G_{(4)}^0 = -811,0057 \text{ кДж};$$

$$\ln K_{(4)} = 95,125;$$

При $a_{K_2O} = 1 \cdot 10^{-15}$ находим

$$\ln a_{SiO_2} = \frac{\ln K_{(4)} + 2,4 \ln a_{K_2O}}{-7,6} = -1,61;$$

$$a_{SiO_2} = 0,2.$$

Сравнение результатов расчетов значений a_{K_2O} и a_{SiO_2} в инвариантных точках системы $K_2O - SiO_2$ со значениями a_{SiO_2} , рассчитанными по уравнению Гиббса-Дюгема и принятыми скорректированными значениями a_{K_2O} (см. таблицу), показывает их хорошую сходимость и корректность принятых допущений.

Высокая прочность химических связей между компонентами расплава обуславливает очень низкую их химическую активность. Значения коэффициента активности $\gamma_{SiO_2} = a_{SiO_2}/x_{SiO_2}$ представлены в логарифмической шкале на рис. 2, из которого видно, что в шлаках с высокой концентрацией SiO_2 ($x_{SiO_2} > 0,8$) при всех значениях температур коэффициент $\gamma_{SiO_2} > 1$, что является следствием высоких соотношений $a_{SiO_2}/x_{SiO_2} > 1$, далее коэффициент активности γ_{SiO_2} резко снижается до значений $\gamma_{SiO_2} < 0,01$ (при $x_{SiO_2} \approx 0,55$). При 1273 К в соответствии с диаграммой состояния системы $K_2O - SiO_2$ (рис. 1) кривая $\gamma_{SiO_2} = f(x_{SiO_2})$ пересекает инвариантную двухфазную область ($Ж + K_2O \cdot 2SiO_{2TB}$), в которой существует твердая фаза $K_2O \cdot 2SiO_2$ с жидкостью постоянного состава ($x_{SiO_2} = 0,72$), а следовательно, и одинаковым значением активности ($a_{SiO_2} = 0,2$, $\gamma_{SiO_2} = 0,3$). Далее при снижении валовой концентрации диоксида кремния до значения $x_{SiO_2} = 0,65$ параметры a_{SiO_2} и γ_{SiO_2} резко снижаются до значений $a_{SiO_2} = 0,04$, $\gamma_{SiO_2} = 0,17$ (при этом расплав кристаллизуется с образованием твердой фазы $K_2O \cdot 2SiO_2$), далее в пределах двухфаз-

Сравнение результатов расчетных и опытных значений a_{K_2O} (числитель) и a_{SiO_2} (знаменатель)

Значения a_{K_2O}/a_{SiO_2} для инвариантных точек			
E_1	E_2	E_3	J
Принятые			
-1/0	$10^{-16}/-$	$10^{-10,5}/-$	$10^{-15}/-$
Рассчитанные по реакциям (1) – (4)			
$10^{-17}/-$	-0,5	-0,0036	-0,2
Рассчитанные по уравнению Гиббса-Дюгема			
-1/0	-0,5	-0,004	-0,4

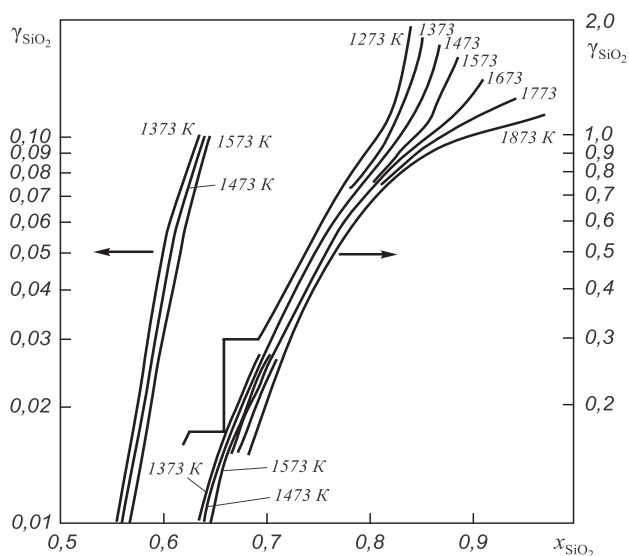


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности γ_{SiO_2} от концентрации x_{SiO_2} и температуры

ной области при снижении концентрации x_{SiO_2} в смеси с 0,65 до 0,62 эти параметры остаются постоянными, при дальнейшем снижении концентрации диоксида кремния изотерма активности вновь перейдет в однофазную область гомогенного расплава, при этом a_{SiO_2} и x_{SiO_2} монотонно снижаются.

На рис. 3 полученные результаты значений $\lg a_{\text{K}_2\text{O}}$ и $\lg a_{\text{SiO}_2}$ сравниваются с имеющимися литературными данными, при этом следует отметить, что при удовлетворительной качественной сходимости количественные характеристики $a_{\text{K}_2\text{O}}$ иногда отличаются весьма существенно (на 1 – 2 порядка).

С целью оценки возможного влияния давления и состава газовой фазы на равновесное состояние системы $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ дополнительно анализировалась диссоциация и испарение оксида калия в этой системе.

Возможность испарения K_2O рассчитывалась по уравнению

$$P_{\text{K}_2\text{O}} = P_{\text{K}_2\text{O}}^{\circ} a_{\text{K}_2\text{O}}. \quad (5)$$

Значения $P_{\text{K}_2\text{O}}^{\circ}$ приняты по данным работы [22]. Результаты расчетов представлены на рис. 1, из которого следует, что испарение оксида калия из расплава вплоть до температур 1900 К практически не влияет на процесс газообразования и точность термодинамических оценок.

Расчет равновесия реакции диссоциации

$$2\text{K}_2\text{O}_{\text{г}} = 4\text{K}_{\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}}, \quad K_{(6)} = \frac{P_{\text{K}}^4 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{K}_2\text{O}}^2} \quad (6)$$

с использованием данных работы [22] показывает, что при температурах 1400 – 1800 К степень диссоциации незначительна: $\lg K_{1400} = -4,5$, $\lg K_{1600} = -2,1$,

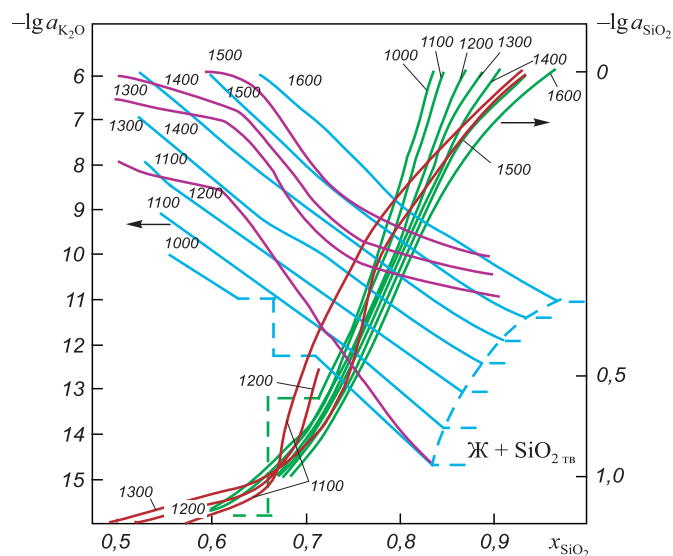
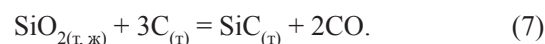


Рис. 3. Зависимости активностей $a_{\text{K}_2\text{O}}$ и a_{SiO_2} от состава и температуры. Цифры у кривых – значения температур, °С:

— и — — $\lg a_{\text{K}_2\text{O}}$ по данным [18] и по скорректированным данным;
— и — — $\lg a_{\text{SiO}_2}$ по данным [18] и по скорректированным данным

$\lg K_{1800} = -0,26$, а при значениях $\lg P_{\text{K}_2\text{O}} = -10 \div -14$ сумма $4\lg P_{\text{K}} + \lg P_{\text{O}_2} = \lg P_{\text{K}_2\text{O}} + \lg K_{(6)}$ составляет очень маленькие величины, что говорит о невозможности диссоциации расплавов в пределах исследуемых интервалов концентраций и температур.

В связи с тем, что во многих технологических процессах расплавы силикатных стекол взаимодействуют с твердым углеродом (футеровка, сопла, конструкционные детали, тигли), оценивалась также возможность образования карбида кремния с учетом изменения величины a_{SiO_2} по реакции [20]



Образование карбида кремния возможно при температурах выше 1796 К. Температура начала реакции увеличивается с уменьшением концентрации SiO_2 в расплаве (кривая А на рис. 1).

Возможность газификации расплава за счет образования монооксида кремния ($\text{SiO}_{\text{г}}$), также маловероятна, так как даже при $a_{\text{SiO}_2} = 1$ в момент образования карбида кремния парциальное давление монооксида кремния составляет примерно $2 \cdot 10^{-3}$ (при $P_{\text{общ}} = 0,1$ МПа), при уменьшении a_{SiO_2} до 0,1 значения P_{SiO} при $T = 1873$ К снижаются на порядок.

Выводы. В результате представления имеющихся в литературе экспериментальных данных в виде линий изоактивности компонентов в поле гомогенного жидкого расплава диаграммы состояния системы $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и расчета активностей компонентов в точках инвариантных равновесий системы получены достаточно корректные взаимосогласованные зависимости $a_{\text{K}_2\text{O}} = (x_{\text{K}_2\text{O}}, T)$.

Рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема зависимости $a_{\text{SiO}_2} = (x_{\text{SiO}_2}, T)$. Оценена возможность испарения и диссоциации оксидов K_2O и SiO_2 из жидкого расплава. Указано, что эти процессы несут существенны во всех рассмотренных интервалах температур и концентраций. Показана возможность образования карбида SiC в кислых расплавах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в присутствии твердого углерода при температуре выше 1796 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Neudorf D.A., Elliot J.F. // Met. Trans. 1980. V. 11B. P. 607.
2. Goto K.S., Yamaguchi S., Nagata K. Chemical Activity of Component Oxides in $\text{Na}_2\text{O} - \text{Based Slags}$ // Proc. of 2n Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes. The Metall. Soc. AIME. Lake Tahoe. N.Y., 1984. P. 467–481.
3. Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1999.
4. Froberg M.G., Caung E., Kapoor M.L. // Arch. Eisenhüttenwes. 1973. V. 44. № 8. P. 585.
5. Ravaine D., Azandegbe E., Souquet J.L. // Silicates Industries. 1975. V. 12. P. 333.
6. Azandegbe E., Ansara I., Souquet J.L. // C.R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1973. T. 276. № 9. P. 1248.
7. Chastel R., Bergman C., Rogez J., Mathieu J.C. // Chemical Geology. 1987. V. 62. P. 265.
8. Plante E.R. // Natl. Bur. Stand. Gaithersburg. Spec. Publ. 1981. № 561. P. 265.
9. Steiler J.M. // Comm. Eur. Communities. [Rep.] EUR. 1982. V. EUR 7820. Pt. 2. P. 1 – 21.

10. Кожина Е.Л. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 46. № 5. С. 679.
11. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1063.
12. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 43. № 1 – 3. P. 155.
13. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Tsaplin A.A., Mogutnov B.M. // Ibid. 1995. V. 34. № 1 – 3. P. 223.
14. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 1039.
15. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1489.
16. Зайцев А.И., Могутнов Б.М. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 975.
17. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
18. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1021 – 1028.
19. Лаптев Д.М. Термодинамика металлургических растворов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отд-е, 1992. – 352 с.
20. Карапетьянц А.Н., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
21. Якушевич Н.Ф., Докиенко Н.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 35 – 38.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1983.

© 2012 г. Н.Ф. Якушевич, А.А. Бесхмельницкая
Поступила 13 декабря 2011 г.

УДК 669.046.546.2

С.Г. Меламуд¹, Б.П. Юрьев², Н.А. Спирин²

¹ ОАО «Уралмеханобр»

² Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина (филиал в г. Первоуральске)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ*

В железорудных концентратах сера обычно находится в виде пирита и пирротина, а содержание сульфатной серы составляет сотые доли процента. В процессе термической обработки офлюсованных окатышей, полученных из этих концентратов в окислительной атмосфере, пирит и пирротин выгорают с выделением диоксида серы, который практически полностью поглощается известняком флюса с образованием термостойкого сульфата кальция [1]. Избежать процесс сульфатизации в промышленных условиях, где содержание кислорода в газах не может быть ниже 1,5 – 2,0 % [2], практически невозможно, поэтому конечное содержание серы в офлюсованных окатышах определяется полнотой и скоростью разложения соединения CaSO_4 . Для разработки

конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей необходимы сведения о механизме и кинетике диссоциации сульфата кальция в диапазоне температур и составов газа, характерных для конвейерных обжиговых машин.

Исследования проводили на дериватографе 3427/Т с печью, допускающей нагрев до температуры 1500 °С. Испытанию подвергали офлюсованные до основности $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,85$ брикеты диам. 12 и высотой 10 мм из концентрата Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината (ССГОКа), содержащего 0,44 % S; 65,75 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 4,00 % SiO_2 ; 1,25 % CaO. Пористость П образцов варьировали изменением давления прессования от $1,96 \cdot 10^7$ до $4,9 \cdot 10^8$ Па.

В первой серии опытов брикеты нагревали со скоростью 0,25 °С/с на воздухе. В ходе опыта одновременно фиксировали кривые изменения температуры,

* Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом Федерального агентства по науке и инновациям № 02.740.11.0152.