

РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕОРИИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ¹

А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов

С использованием методологии полного термодинамического моделирования и модели ассоциированного раствора рассчитано содержание веществ в жидком оксидном растворе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$, активности индивидуальных оксидов алюминия, кальция и кремния как компонентов раствора при 1873 К. Показано, что использованный подход позволяет описывать термодинамические характеристики оксидных расплавов, отличающихся сильным взаимодействием компонентов.

Методология полного термодинамического моделирования (ПТМ) и программный комплекс «АСТРА-4» [1] использованы для расчета активности компонентов оксидных расплавов в тройной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$, отличающейся сильным взаимодействием компонентов.

Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора [1]. В качестве составляющих жидкого раствора принимали индивидуальные простые оксиды Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , а также группировки (кластеры) CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, состав которых тождественен реально существующим сложным оксидам диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$. Термодинамические свойства группировок в жидком растворе описывали термодинамическими свойствами соответствующих соединений при температуре раствора. В используемой модели теплоты смешения между оксидами и соответствующими группировками принимаются равными нулю, энтропия смешения рассчитывается как для идеального раствора (ИР). Состав раствора определяется равновесным состоянием всей системы «оксидный расплав–газ» при достижении системой глобального экстремума термодинамического потенциала (максимум энтропии) в преобразованной изолированной системе.

Моделирование выполнено для системы Al--Ca--Si--O--Ar . В качестве исходных параметров для ПТМ задавали брутто-состав системы, соответствующий выбранной фигуративной точке на диаграмме состояния, общее давление 0,1 МПа (1 атм) и температуру равновесного состояния 1873 К. Первичная информация ПТМ использовалась для расчета термодинамических свойств расплавов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$.

Температуры плавления индивидуальных веществ, выбранных в качестве составляющих ассоциированного раствора, имеют следующие значения [2–4], К: Al_2O_3 –2327, CaO – 2888, SiO_2 – 1996, CaSiO_3 – 1813, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – 2000, Ca_2SiO_4 – 1693, Ca_3SiO_5 – 2343, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – 1808, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – 1728, CaAl_2O_4 – 1872, CaAl_4O_7 – 2048, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – 2123, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – 1816, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ – 1856. Температура плавления некоторых индивидуальных веществ превышает температуру, выбранную для моделирования, поэтому предварительно термодинамические характеристики данных веществ были преобразованы в соответствии с гипотетическим переходом твердых веществ в жидкое состояние при 1373 К. В основе преобразований лежит представление о независимости энтропии плавления вещества от температуры. Например, энтропия плавления оксида кальция:

$$\Delta_{\text{пл}}S^\circ = \Delta_{\text{пл}}H^\circ / T_{\text{пл}}^\circ = 17199/2888 = 5,96 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (1)$$

При температуре гипотетического плавления $T_{\text{пл}}^* = 1373 \text{ К}$ значение энтальпии гипотетического плавления составит

$$\Delta_{\text{пл}}H^* = \Delta_{\text{пл}}S^\circ \cdot T_{\text{пл}}^* = 5,96 \cdot 1373 = 8183 \text{ кал}/\text{моль}. \quad (2)$$

В интервале от 1373 до 2888 К выполнена линейная аппроксимация температурной зависимости энтальпии таким образом, чтобы при увеличении температуры энтальпия гипотетического

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Химия

жидкого оксида кальция совпала с энтальпией реального жидкого оксида кальция при 2888 К. Для этого к энтальпии твердого оксида кальция при 1373 К добавлено значение энтальпии гипотетического плавления

$$H_{\text{ж}}^*(1373) = H_{\text{ТВ}}^{\circ}(1373) + \Delta_{\text{пл}} H^* = 15008 + 8183 = 23191 \text{ кал/моль}, \quad (3)$$

затем рассчитано значение теплоемкости гипотетического жидкого оксида кальция:

$$c_{p \text{ ж}}^* = (H_{\text{ж}}^{\circ}(2888) - H_{\text{ж}}^*(1373)) / (T_{\text{пл}}^{\circ} - T_{\text{пл}}^*) = (52512 - 23191) / (2888 - 1373) = 19,35 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (4)$$

В базе данных комплекса «АСТРА-4» термодинамические характеристики j -го вещества представлены в виде полиномов, аппроксимирующих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса [1]:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{п}j}^*(T) &= S_j^{\circ} - I_{\text{п}j}^* / T = \\ &= \varphi_1 + \varphi_2 \cdot \ln X + \varphi_3 \cdot X^{-2} + \varphi_4 \cdot X^{-1} + \varphi_5 \cdot X + \varphi_6 \cdot X^2 + \varphi_7 \cdot X^3, \end{aligned} \quad (5)$$

где φ – численные коэффициенты; $X = T \cdot 10^{-4}$ К; S° – стандартная энтропия; $I_{\text{п}}^*$ – полная энтальпия. Полная энтальпия включает в себя стандартную энтальпию образования вещества при 298 К, температурные зависимости энтальпии вещества при температурах, ниже T , и соответствующие энтальпии фазовых переходов. В результате получен новый преобразованный комплект термодинамических характеристик для соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$.

Первичная информация ПТМ использовалась для расчета термодинамической активности индивидуальных оксидов в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ вдоль линии АВ (рис. 1).

Активности Al_2O_3 , CaO , SiO_2 в жидком растворе вычисляли в соответствии законом Рауля:

$$a_i^R = x_i, \quad (6)$$

где x_i – мольная доля i -го простого оксида.

Для сравнения полученных результатов с имеющимися литературными данными активности, рассчитанные методом ПТМ, были приведены к стандартному состоянию насыщенного раствора по формуле:

$$a_i = \frac{a_i^R}{a_i^{\text{нас}}}, \quad (7)$$

где $a_i^{\text{нас}}$ – активность простого оксида в насыщенном растворе.

Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис. 2–4. По результатам работы можно сделать вывод, что метод полного термодинамического моделирования, реализованный в программном комплексе «АСТРА-4», база термодинамических данных веществ и модель ассоциированного раствора позволяют удовлетворительно описывать термодинамические активности компонентов расплавов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ с сильным взаимодействием.

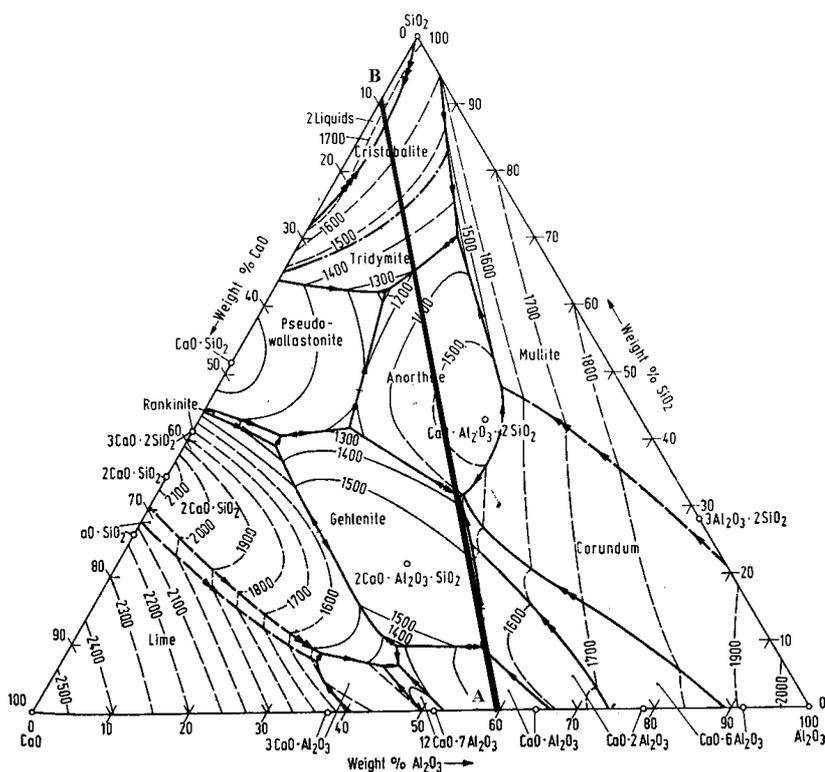


Рис. 1. Поверхность ликвидус системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ [2]

