

СКЛАД ГАЗОВОЇ ФАЗИ НАД ФТОРИДНО-ОКСИДНИМИ РОЗПЛАВАМИ

Одеський національний політехнічний університет

Визначення рівноважного складу газової фази над фторидно-оксидними розплавами виконувалось термодинамічним аналізом можливих реакцій пірогідролізу фторидів при насичені їх водою. Розглянуто декілька систем із яких складаються більшість промислових флюсів. Запропоновані схеми взаємодії пари води із фторидами без уточнення форм існування водню в розплавах, що дозволяє вести розрахунок відносної концентрації іонів водню з наступним перерахуванням на розчинність води або фтористого водню.

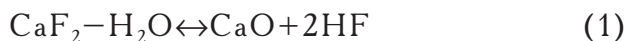
У кожному з існуючих методів сталеплавильного перепау передача водню з газової фази в металеву ванну відбувається головним чином через шлаки. Той факт, що вміст водню в металі в значною мірою визначається вмістом його в шлаку, у цей час є загально визнаним [1,2]. Тому цілком природно, що питання про поведінку водню в шлакових розплавах є предметом пильної уваги багатьох дослідників.

У цілому можна вважати, що широкий фронт досліджень розчинності водню в оксидних розплавах дозволив одержати цілу низку позитивних відповідей на основні питання, як у теоретичному, так і в прикладному планах.

Незрівнянно меншу бібліографію мають дослідження розчинності водню у фторидно-оксидних системах. Ці роботи, як правило, мають чисто прикладний характер і при розгляді системи газ — шлак — метал докладного аналізу взаємодії пари води із фторидно-оксидним розплавом у них не дається [3]). Певний інтерес щодо цього можуть становити дослідження пірогідролізу CaF_2 виконаного з метою одержання фтористого водню [4]).

Завдання дійсної роботи зводиться до відшукання залежностей між складом флюсу й складом газової фази, що визначають розчинність водню, і складання відповідних діаграм. Кінцевим результатом повинне бути одержання рівнянь, які дозволяють розраховувати розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах заданого складу.

Розглянемо декілька систем із яких складаються промислові флюси. Для системи CaF_2 — CaO рівновага реакції:



описується константою вигляду:

$$k = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{HF}}^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

де a_i — активності компонентів; P_i — парціальні тиски.

Виходячи з того, що $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм. й, приймаючи, що $P_{\text{HF}} = x$ перепишемо останнє рівняння у вигляді:

$$k = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot x^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot (1-x)} \quad (3)$$

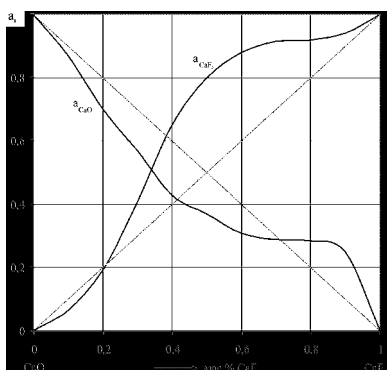
звідки:

$$x^2 + k \frac{a_{\text{CaF}_2}}{a_{\text{CaO}}} \cdot x - k \frac{a_{\text{CaF}_2}}{a_{\text{CaO}}} = 0 \quad (4)$$

Необхідні значення активностей можуть бути взяті з рисунку. Результати розрахунку рівноважного складу газової фази 1873 К надані в табл. 1. Там же дані результати розрахунків і для інших температур. Останні виконані з наближенням, відповідно до якого активності компонентів прийняті незалежними від температури. Вони свідчать про те, що з підвищенням температури газова фаза помітно збагачується фтористим воднем. Аналіз показує, що в межах перших 5—10 мас. % кальцію (II) оксиду вміст фтористого водню зменшується найбільш різко. Потім, в інтервалі 10—40 мас. % кальцію (II) оксиду, P_{HF} практично не міняється.

Ілюструючи вплив температури можна вказати, наприклад, що над розплавом з 20 мас. % CaO парціальний тиск фтористого водню становить 0,15 атм. при 1873 К і 0,74 атм. при 2073 К. І для даної системи та для всіх наступних

розглянуті результати і отримані на їх підставі висновки не можуть бути прийняті в якості суворо кількісних. Зв'язано це, крім всіх використовуваних допущень і наближень, насамперед зі співвідношенням між змінами значень ΔH° , ΔS° і $\lg k$ [5]. Вплив на значення константи рівноваги визначається абсолютною величиною похибки в значеннях термодинамічних властивостей і помилка лише на 1 Дж/град·моль у значеннях ΔS° або $\Delta H^\circ/T$ змінює значення K в 1,65 рази.



Активності компонентів у системі $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ при 1873 К з урахуванням наших даних і даних інших авторів [1]

Таблиця 1
Зміна рівноважного складу газової фази ($\text{H}_2\text{O}+\text{HF}$) над розплавами $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ в міру збільшення концентрації кремнію (IV) оксиду

Склад розплаву, мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм.) при температурах К				
CaF_2	CaO	1673	1773	1873	1973	2073
99	1	0,72	0,40	0,35	0,22	0,10
95	5	0,82	0,57	0,53	0,36	0,21
90	10	0,85	0,62	0,57	0,44	0,25
80	20	0,85	0,63	0,59	0,46	0,27
70	30	0,86	0,64	0,60	0,47	0,27
60	40	0,87	0,67	0,63	0,51	0,31
50	50	0,90	0,72	0,69	0,58	0,39
40	60	0,92	0,79	0,76	0,66	0,49
30	70	0,95	0,84	0,82	0,75	0,60
20	80	0,96	0,90	0,98	0,83	0,73
10	90	0,98	0,94	0,93	0,90	0,83
5	95	0,99	0,96	0,95	0,93	0,89

Для системи $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$ основною реакцією є:



Рівновага реакції (5) описується константою вигляду:

$$k = \frac{a_{\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{HF}}^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6)$$

Оскільки $P_{\text{HF}}+P_{\text{H}_2\text{O}}=1$

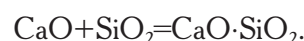
$$x^2 + k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}} \cdot x - k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}} = 0. \quad (7)$$

Для одержання даних з активностей компонентів у розглянутій системі можна скористатися розрахунковими рівняннями з роботи [6–8]. Наприклад, для кальцію(II) фториду таке рівняння записується як:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{CaF}_2} = & \lg x_{\text{CaF}_2} + 9,2x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}^2 - 18,4x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}^2 - \\ & - 0,54(x_{\text{CaO}}^2 + x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2}) + \\ & + 2,62(x_{\text{CaO}}^2x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}x_{\text{CaF}_2}) + \\ & + 1,75(x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2} + x_{\text{SiO}_2}^2) - \\ & - 1,56(x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{SiO}_2}^2x_{\text{CaF}_2}). \end{aligned} \quad (8)$$

Однак використати аналогічні рівняння для активностей кальцію(II) оксиду та силіцію(IV) оксиду не має змісту, оскільки в результаті утворення хімічної сполуки концентрації цих оксидів істотно міняються. Не є можливим оцінити й активність самої сполуки.

У зв'язку з викладеними утрудненнями довелося припустити, що розплав повинен складатися з компонентів, наявність яких забезпечує найменший ізобарний потенціал системи. Таким чином оцінювалися мольні частки оксидів N_{CaO} і, що N_{SiO_2} витрачаються на утворення хімічної сполуки, але з урахуванням наявності часткової дисоціації останнього. Необхідність такого обліку пов'язана з неприйнятністю значення $N_{\text{SiO}_2}=0$ при надлишку основного оксиду. Для реакції вихідні й рівноважні концентрації компонентів, виражених у мольних частках (N_i), запишуться:



Тоді вирівнювання для константи рівноваги цієї реакції ошлакування приблизно може бути записане у вигляді:

$$\begin{aligned} K_{(3.13)} = & \frac{N'_{\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}}{N'_{\text{CaF}_2} \cdot N'_{\text{SiO}_2}} = \\ = & \frac{N'_{\text{XC}}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}})(N_{\text{SiO}_2} - N'_{\text{XC}})}. \end{aligned} \quad (9)$$

При $N_{\text{SiO}_2} > N_{\text{CaO}}$ можна прийняти, що $N'_{\text{XC}} \approx N_{\text{CaO}}$ й переписати рівняння цієї реакції у вигляді:

$$K_{(3.13)} = \frac{N_{\text{CaO}}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}})(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})}. \quad (10)$$

Звідси може бути знайдене значення

$$N'_{XC} = \frac{N_{CaO} + K_{(3.13)}N'_{CaO} - K_{(3.13)}N'_{CaO} \cdot N_{SiO_2}}{K_{(3.13)}(N_{CaO} - N_{SiO_2})}. \quad (11)$$

При $N_{SiO_2} < N_{CaO}$ можна прийняти, що $N'_{XC} \approx N_{CaO}$ й переписати рівняння (9) у вигляді:

$$K_{(3.13)} = \frac{N_{SiO_2}}{(N_{CaO} - N_{SiO_2})(N_{SiO_2} - N'_{XC})}. \quad (12)$$

Звідси впливає значення:

$$N'_{XC} = \frac{N_{SiO_2} + K_{(3.13)}N_{SiO_2}^2 - K_{(3.13)}N_{CaO}N_{SiO_2}}{K_{(3.13)}(N_{SiO_2} - N_{CaO})}. \quad (13)$$

В обох випадках рівноважні мольні частки компонентів перераховувалися на $\sum N'' = 1$.

Як приклад розглянемо оцінювання рівноважних концентрацій компонентів у розплаві вихідної сполуки 60 мас.% CaF_2 , 25 мас.% CaO і 15 мас.% SiO_2 :

У вихідному стані	У стані рівноваги	Перераховані на $\sum N'' = 1$ за рівнянням (13)
$N_{CaF_2} = 0,525$	$N'_{CaF_2} = 0,525$	$N''_{CaF_2} = 0,632$
$N_{CaO} = 0,305$	$N'_{CaO} = 0,136$	$N''_{CaO} = 0,164$
$N_{SiO_2} = 0,170$	$N'_{SiO_2} = 0,001$	$N''_{SiO_2} = 0,001$
$N_{XC} = 0$	$N'_{XC} = 0,169$	$N''_{XC} = 0,203$

Такі відкоректовані значення рівноважних концентрацій компонентів у першому наближенні можна прийняти рівними їх активностям, тобто $a_{CaO} = N''_{CaO}$ й $a_{SiO_2} = N''_{SiO_2}$. Що ж стосується $a_{CaO \cdot SiO_2}$, то, через відсутність літературних даних з активностей хімічних сполук і неможливості хоча б приблизного їх прогнозування, вони приймалися рівними одиниці. Останнє допущення повинне приводити до деякого заниження результатів за P_{HF} тому, що відповідно до рівняння (6) при $a_{XC} < 1$ величина відносини $\frac{P_{HF}}{P_{H_2O}}$ повинна зростати.

За допомогою рівняння (7) була оцінена зміна рівноважної сполуки газової фази при заміні кальцію(II) фториду на його оксид над п'ятьма серіями розплавів з постійним вмістом у них силіцію(IV) оксиду – 15, 20, 25, 30 і 35 мас.%. Результати розрахунків для мінімального і максимального значення силіцію(IV) оксиду надані у табл. 2 і 3. Розгляд показує, що в кожній серії розплавів підвищення температури приводить до збагачення газової фази фтористим воднем. Найбільш різке зниження P_{HF} при різних вмістах силіцію(IV) оксиду відбувається в різних концен-

траційних межах зміни вмісту кальцію(II) оксиду. Результати дозволяють оцінити, при обраному вмісті силіцію(IV) оксиду, найбільш доцільне співвідношення між концентраціями кальцію(II) фториду й кальцію(II) оксиду, що забезпечувало б мінімальний вміст гідрогенфториду в рівноважній газовій фазі.

Таблиця 2

Зміна рівноважного складу газової фази (H_2O+HF) над розплавами $CaF_2-CaO-SiO_2$ за мірою збільшення концентрації CaO при постійному вмісті SiO_2 , що дорівнює 15 мас.%

Склад розплаву, мас.%		P_{H_2O} (атм.) при температурах К				
CaF_2	CaO	1673	1773	1873	1973	2073
84	1	0,41	0,28	0,11	0,08	0,07
80	5	0,47	0,30	0,14	0,11	0,10
70	15	0,78	0,67	0,43	0,34	0,33
60	25	0,94	0,90	0,80	0,75	0,67
50	35	0,96	0,93	0,86	0,82	0,77
40	45	0,97	0,95	0,90	0,86	0,82
30	55	0,98	0,96	0,92	0,89	0,87
20	65	0,98	0,97	0,94	0,92	0,90
10	75	0,99	0,98	0,96	0,95	0,94
1	84	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95

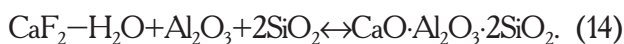
Таблиця 3

Зміна рівноважного складу газової фази (H_2O+HF) над розплавами $CaF_2-CaO-SiO_2$ за мірою збільшення концентрації CaO при постійному вмісті SiO_2 , що дорівнює 35 мас.%

Склад розплаву, мас.%		P_{H_2O} (атм.) при температурах К				
CaF_2	CaO	1673	1773	1873	1973	2073
64	1	0,32	0,21	0,07	0,05	0,04
60	5	0,34	0,22	0,08	0,06	0,05
50	15	0,42	0,29	0,11	0,09	0,08
40	25	0,55	0,42	0,20	0,16	0,14
30	35	0,80	0,71	0,50	0,39	0,32
20	45	0,89	0,82	0,75	0,69	0,63
10	55	0,94	0,90	0,85	0,80	0,77
1	64	0,97	0,95	0,91	0,88	0,85

Слід відзначити, що в даних оцінювань розрахунків нами не враховувався фазовий стан розплавів. Якщо звернутися до розгляду діаграми стану потрійної системи $CaF_2-CaO-SiO_2$ [8], то можна переконатися, що навіть при температурах 1873 К для деяких сполук можливі гетерогенність або за рахунок наявності твердих фаз (CaO , $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$), або за рахунок розширення розплаву й рідкої фази. Такий складний фазовий стан системи може сильно впливати на активність кальцію(II) фториду.

Для системи $CaF_2-CaO-Al_2O_3$ основною реакцією є:



Рівновага реакції (14) описується константою вигляду:

$$k = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot P_{\text{HF}}^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (15)$$

Як і в попередніх системах, приймаючи $P_{\text{HF}} = x$ й з огляду на те, що $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм., можемо записати:

$$x^2 + k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot x - k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} = 0 \quad (16)$$

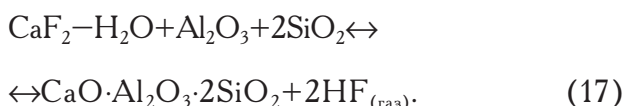
З використанням прийомів і допущень, розглянутих у попередній системі, була оцінена зміна рівноважного складу газової фази, при заміні кальцій(II) фториду на його оксид, над двома серіями розплавів з постійним вмістом у них алюміній(III) оксиду – 20, 25, 30, 35 і 40 мас.%. Результати розрахунків представлені в табл. 4 й 5. Як і в $\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$ попередній системі, збільшення концентрації окислу, що шлакує, і підвищення температури приводить до зростання. Відмінною рисою є значно менші парціальні тиски фтористого водню над сполуками з малими концентраціями кальцій(II) оксиду. Зміна вмісту алюміній(III) оксиду в розплаві менше впливає на зміну сполуки газової фази, чим зміна вмісту силіцій(IV) оксиду. У цілому, при використанні як шлакуючого окислу Al_2O_3 реакція гідролізу протікає в меншому ступені.

Таблиця 4

Зміна рівноважного складу газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) над розплавами $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в міру збільшення концентрації CaO при постійному вмісті Al_2O_3 рівному 20 мас.%

Склад розплаву, мас.%		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм) при температурах К				
CaF_2	CaO	1673	1773	1873	1973	2073
79	1	0,82	0,65	0,37	0,32	0,29
70	10	0,86	0,71	0,45	0,40	0,37
60	20	0,92	0,79	0,58	0,51	0,48
50	30	0,94	0,86	0,72	0,66	0,63
40	40	0,96	0,91	0,82	0,77	0,75
30	50	0,97	0,94	0,87	0,84	0,82
20	60	0,98	0,96	0,91	0,88	0,87
10	70	0,99	0,97	0,94	0,93	0,91
1	79	0,99	0,98	0,95	0,94	0,93

Для системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ основною реакцією є:



Рівновага реакції (17) описується константою виду

$$k = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{HF}}^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (18)$$

Таблиця 5

Зміна рівноважного складу газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) над розплавами $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ за мірою збільшення концентрації CaO при постійному вмісті Al_2O_3 , що дорівнює 40 мас.%

Склад розплаву, мас.%		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм.) при температурах К				
CaF_2	CaO	1673	1773	1873	1973	2073
59	1	0,80	0,61	0,36	0,28	0,25
50	10	0,82	0,65	0,41	0,32	0,29
40	20	0,85	0,70	0,47	0,39	0,35
30	30	0,88	0,76	0,56	0,48	0,45
20	40	0,91	0,81	0,656	0,58	0,55
10	50	0,95	0,89	0,78	0,73	0,70
1	59	0,99	0,98	0,95	0,93	0,92

Як ми вже відзначали раніше, вона значно перевищує за величиною константи рівноваги реакцій пірогідролізу в присутності або SiO_2 , або Al_2O_3 , взятих окремо. Для якісного оцінювання рівноважного складу газової фази над розплавами, розглянутої системи, було обране співвідношення компонентів $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:2$. Це найбільш сприятливе з погляду витрати взаємодіючих окислів на утворення хімічної сполуки. Саме в цьому випадку можна було б очікувати найбільш повного протікання пірогідролізу й максимально високого парціального тиску HF . Було розглянуто низку сполук із заміною кальцію(II) фториду на його оксид при 1873 К. Схема розрахунку була аналогічною попереднім випадкам, вмісту H_2O в газовій фазі виявилися наступними:

Склад розплаву, мас.%				$P_{\text{H}_2\text{O}}$
CaF_2	CaO	Al_2O_3	SiO_2	(атм)
63	1	12	24	0,18
59	5	12	24	0,29
54	10	12	24	0,82
44	20	12	24	0,97

Аналіз результатів показав, що величини P_{HF} для розглянутої системи виявилися значно меншим, ніж це було знайдено для попередніх систем. Зв'язано таку гадану невідповідність із тим, що вираження для константи рівноваги містить тут значно меншу величину $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{SiO}_2}^2$, а не N_{SiO_2} або $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Відсутність даних з активності компонентів розплаву в цій системі може вносити особливо значну похибку у визначення рівноважної сполуки газу. Можна стверджувати, що реакція пірогідролізу при спільному впливі SiO_2 й Al_2O_3

буде протікати в найменшому ступені. Причому вже при 20 мас. % СаО парціальний тиск H_2O наближається до 1 атмосфери.

Висновки

Виконано оцінювання розрахунку складу рівноважної газової фази над деякими фторидно-оксидними розплавами. Для інтервалу температур 1673–2073 К побудовані залежності P_{H_2O} від концентрації кальцію(II) оксиду. З їх допомогою оцінюються концентраційні й температурні межі, при яких, вміст HF у газовому середовищі мінімальний. У цьому випадку, задаючи $P_{H_2O} = 1$ атм., можна мати умови які практично майже не відрізняються від рівноважних.

Виявлено, що з погляду створення умов несприятливих для протікання реакції пірогідролізу доцільніше мати в якості шлакуючого компонента не силіцію(IV) оксид, а алюмінію(III) оксид або обидва ці оксиди одночасно. У всіх випадках підвищення температури й збільшення концентрації шлакуючих окислів, підсилює протікання пірогідролізу. Підвищеними виявляються P_{HF} в газовій фазі й при вмістах кальцію(II) оксиду менших 20–30 мас. %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Водород* в процессах электрошлакового переплава сталей: монографія / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем. — Одесса: Астропринт, 1997. — 212 с.
2. *Брем В.В., Кожухар В.Я., Єпутатов Ю.М.* Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія. — Одеса: Екологія, 2005. — 108 с.
3. *Бэзшоу Г.* Поведение водорода в процессе ЭШП // Электрошлаковый переплав: Тез. докл. III Международного симпозиума по технологии электрошлакового переплава. — Киев, 1973. — С.202-220.
4. *Машовец В.П., Юдин В.Ф.* Исследование пиро-гидролиза фторида кальция для получения фтористого водорода // Изв. ВУЗов. Цветные металлы, 1962. — № 4. — С.95-99.
5. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1970. — 426 с.
6. *Брем В.В., Кожухар В.Я.* Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія. — Одеса: Екологія, 2008. — 124 с.
7. *Брем В.В., Кожухар В.Я.* Проникність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія. — Одеса: Екологія, 2010. — 108 с.
8. *Брем В.В.* Властивості фторидно-оксидних флюсів: монографія. — Одеса: Екологія, 2010. — 328 с.

Надійшла до редакції 27.10.2011