

Ключевые слова: клинкерные минералы, термодинамика, углерод, минералообразование, энергия Гиббса.

The results of thermodynamic calculations of the main clinker minerals formation from natural raw materials in the presence of carbon, which is the basis of solid fuel are presented. Found that in presence of carbon-forming reaction of clinker minerals are thermodynamically possible at low temperatures, that is clinker reactions begin to take place already in the reactor-calciner, which reduces the length of the furnace, the achieved performance and quality of products to remain fairly high level.

Keywords: clinker minerals, thermodynamics, carbon, mineral formation, Gibbs energy.

УДК 666.651.2 : 536.001.24

Е.Б. ДАЙНЕКО, асп., НТУ «ХПИ»

ПРОГНОЗНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЕРОЯТНОСТИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ МАСС ЭЛЕКТРОФАРФОРА

Обсуждаются результаты термодинамического анализа реакций фазообразования при формировании керамики муллит-кремнеземистого и кордиеритового составов в интервале температур $700 \div 1800$ К. Теоретические расчеты свидетельствуют о возможности получения материалов, содержащих преимущественно муллит, кордиерит и кварц при пониженной температуре синтеза ($1420 \div 1520$ К).

Ключевые слова: муллит, кордиерит, силлиманит, энергия Гиббса, твердофазовый синтез

Сложность физико-химических процессов, протекающих при обжиге электротехнической керамики, обуславливает необходимость теоретических подходов к прогнозированию твердофазовых реакций в системах $Al_2O_3 - SiO_2$, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. С этой точки зрения расчет термодинамических свойств кристаллических новообразований позволит не только установить наличие фаз, но и определить условия, при которых их формирование наиболее вероятно.

Для муллит-кремнеземистого фарфора одним из основных фазообразующих соединений является муллит. Вопросы термодинамического анализа реакций образования муллита, а также условий его формирования рассмотрены в работах авторов [1, 2].

© Е.Б. Дайнеко, 2013

Установлено, что с повышением температуры обжига состав муллита меняется от $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до более термодинамически устойчивого $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

В зависимости от исходного соотношения оксидов алюминия и силиция кроме муллита может выделяться также и силлиманит.

Кордиеритовая керамика характеризуется наличием кордиеритовой фазы до 60 ÷ 75 %, формирование которой из расплава имеет ряд особенностей.

Авторами [3] проведен термодинамический анализ твердофазовых реакций образования кордиерита.

В то же время известно, что, при охлаждении из расплава, отвечающего по составу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, первоначально кристаллизуется муллит [4].

Этот факт может объясняться тем, что точка, отвечающая составу кордиерита (13,7 % MgO , 34,9 % Al_2O_3 , 51,4 % SiO_2), на диаграмме $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ находится в поле кристаллизации муллита.

Имеющиеся сведения не дают однозначного представления о процессах формирования муллитовой и кордиеритовой фаз при обжиге керамики, спекающейся с участием расплава.

Интерес представляет прогнозирование условий кристаллизации муллита и кордиерита при формировании масс низкотемпературного электротехнического фарфора.

На наш взгляд, анализ термодинамического потенциала реакций фазообразования позволит не только установить наиболее вероятный фазовый состав продуктов термообработки, но и определить предпочтительные параметры низкотемпературного синтеза заданных фаз.

Для исследуемых видов керамики оценивалась вероятность кристаллизации муллита двух составов (A_2S , A_3S_2), силлиманита (AS), кордиерита ($\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$) и сопутствующих фаз. Расчет энергии Гиббса проводился путем интегрирования уравнения:

$$\Delta G = \Delta H_p + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p,$$

где ΔH_p – энтальпия образования из элементов исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль; T – температура, К.

В основу реализованного термодинамического анализа положен принцип расчета, учитывающий состав оксидной смеси [5], который заключается

в том, что для всех реакций в левой части уравнения задается определенное количество исходных веществ и результаты расчетов энергии Гиббса можно сопоставлять.

За исходное количество каждого оксида принималось количество молей, содержащихся в составе оксидной композиции.

В данном случае расчетные значения ΔG_T^0 реакций образования соединений характеризуют вероятно образующееся их количество.

Экспериментальная часть

Термодинамическая оценка проводилась для муллито-кремнеземистых масс (МК), отличающихся содержанием модификатора (доломита в количестве 3 и 6 %), а также кордиеритовых масс (К), содержащих в качестве источника магния разные соединения (талек и магнезит).

С учетом содержания фазообразующих оксидов в составе масс рассчитана энергия Гиббса представленных ниже реакций:

$$1) \quad xA + yS = \frac{x}{3}A_3S_2 + \left(y - \frac{2}{3}x\right)S$$

$$2) \quad xA + yS = \frac{x}{3}A_2S + \left(y - \frac{x}{2}\right)S$$

$$3) \quad xA + yS = xAS + (y - x)S$$

$$4) \quad xA + yS + zM = \frac{z}{2}M_2A_2S_5 + \left(y - \frac{5}{2}z\right)S + (x - z)A$$

$$5) \quad xA + yS + zM = \frac{z}{2}M_2A_2S_5 + \left(y - \frac{5}{2}z - \frac{2}{3}(x - z)\right)S + \left(\frac{x - z}{3}\right)A_3S_2$$

$$6) \quad xA + yS + zM = \frac{z}{2}M_2A_2S_5 + \left(y - \frac{5}{2}z - (x - z)\right)S + (x - z)AS$$

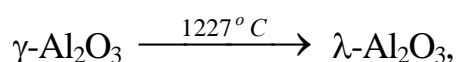
$$7) \quad xA + yS + zM = \frac{z}{2}M_2A_2S_5 + \left(y - \frac{5}{2}z - \frac{x - z}{2}\right)S + \left(\frac{x - z}{2}\right)A_2S$$

где x, y, z – коэффициенты уравнений, равные молярному содержанию фазообразующих оксидов исследуемых масс (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание фазообразующих оксидов в составах исследуемых масс

Шифр массы	Содержание фазообразующих оксидов, мол.		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
МК–1	0,35	1,06	0,02
МК–2	0,34	1,05	0,04
К–1	0,31	0,94	0,29
К–2	0,36	0,86	0,28

Для указанных реакций установлены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры, рассчитаны значения ΔG_T^0 в интервале температур 700÷1800 К с учетом полиморфных превращений:



а также



Исходные данные для термодинамических расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Исходные термодинамические константы соединений системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ [6]

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
AS	-2730,00	-2560,00	42,24	6	-12,1
A ₂ S	-4620,00*	-4375,00*	73,15*	11,6*	-23,75*
A ₃ S ₂	-7558,76	-7175,38	84,22	20	-25
M ₂ A ₂ S ₅	-2190931	-2069212	443,83	0,0258	-386000
MgO	-143198	-136038	10,18	0,00174	-148000
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1639,55	-1543,60	17,64	12,1	0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1672,19	-1578,67	27,43	3,06	-8,47
SiO ₂ (β-кварц)	-860,63	-806,16	11,22	8,2	-2,7
SiO ₂ (γ-тридимит)	-858,11	-804,06	3,27	24,8	0
SiO ₂ (β-кристобаллит)	-858,95	-804,90	4,28	21,06	0

* термодинамические константы, рассчитанные по методу сравнения

Результаты и их обсуждение

Вероятность рассмотренных реакций фазообразования при термообработке муллито-кремнеземистых масс в интервале температур 700 ÷ 1800 К иллюстрируют полученные нами графические зависимости $\Delta G_T^0 = f(T)$, пред-

ставленные на рис. 1.

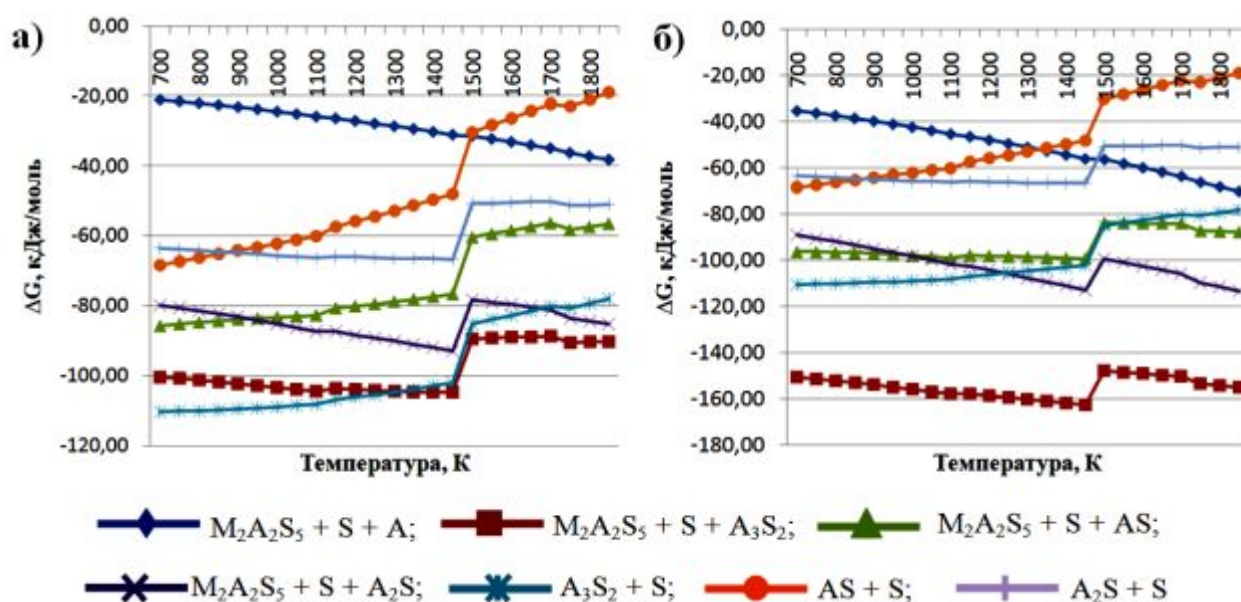


Рис. 1 – Зависимость ΔG_T^0 для реакций фазообразования в мулито-кремнеземистых массах с разным соотношением фазообразующих оксидов: а) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,06$ б) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,09 : 0,12$.

Сравнительный анализ зависимостей указывает на то, что вероятность протекания всех рассмотренных реакций с увеличением доли модификатора повышается, о чем свидетельствует уменьшение значений энергии Гиббса.

При этом, несмотря на сохранение общей тенденции образования кристаллических фаз, для массы с меньшим содержанием модификатора (соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,06$) до температуры 1300 К образование муллита A_3S_2 (по реакции 1) более вероятно, чем кристаллизация $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ и A_3S_2 (по реакции 5).

При повышении температуры до 1500 К, значения энергии Гиббса для обеих реакций практически одинаковы, тогда как выше указанной температуры наиболее вероятной является реакция 5, сопровождающаяся одновременным образованием $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ и A_3S_2 .

Для массы с большим содержанием модификатора (соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,09 : 0,12$) во всем температурном интервале более вероятна реакция (5), продуктами которой являются кордиерит, муллит и кварц.

Зависимости $\Delta G_T^0 = f(T)$ для кордиеритовых масс представлены на рис. 2.

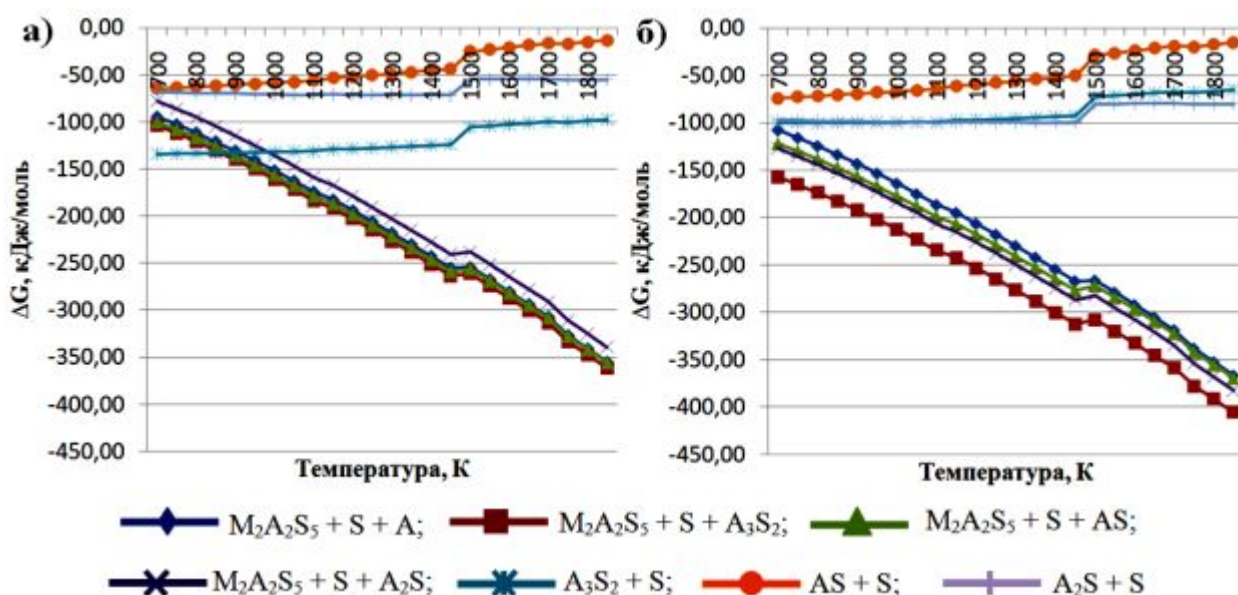


Рис. 2 – Зависимость ΔG_T^0 для реакций фазообразования в кордиеритовых массах с разным соотношением фазообразующих оксидов: а) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,94$ б) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 2,39 : 0,78$.

Для композиции с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,94$ при температуре до 850 К превалирует реакция образования муллита состава A_3S_2 . С повышением температуры резко возрастает вероятность образования кордиерита по реакциям (4 – 7), причем предполагается одновременное формирование ($\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$), муллита (A_3S_2 и A_2S) и силлиманита (AS).

Масса, для которой соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 2,39 : 0,78$, характеризуется наиболее низкими значениями энергии Гиббса. Причем во всем исследуемом температурном интервале предпочтительным является одновременное образование $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ и муллита A_3S_2 по реакции 5.

Полученные расчетные значения энергии Гиббса согласуются с данными автора [7] и свидетельствуют о том, что при термообработке исследуемых оксидных композиций в температурном интервале 1400 ÷ 1500 К вероятно образование муллита, кордиерита и кремнезема.

Этот факт позволяет сделать вывод о возможности низкотемпературного синтеза электроизоляционного фарфора мулито-кремнеземистого и кордиеритового состава.

Заключение

В соответствии с поставленной задачей, проведена прогнозная термо-динамическая оценка реакций фазообразования для оксидных композиций, использование которых предполагается для синтеза мулито-кремне-

земистого и кордиерит-содержащего фарфора при пониженной температуре ($1150 \div 1250$ °C).

Прогнозные расчеты позволили оценить теоретический фазовый состав продуктов обжига модельных масс при заданной температуре и свидетельствуют о возможности получения материалов, основными кристаллическими фазами которых являются муллит, кордиерит и кварц, обеспечивающие высокие механические и электрофизические свойства керамики.

Список литературы: 1. Масленникова Г.Н. Расчеты в технологии керамики / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов, И.В.Дубов. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с. 2. Mullite / Edited by Hartmut Schneider and Sridhar Kamarneni. – Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 470 p. 3. Логвинков С. М. Влияние периодических реакций в системе на фазовый состав и свойства кордиеритовой керамики / [С.М. Логвинков, Г.А. Семченков, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры. – 2001. – № 6. – С. 16 – 22. 4. Зинько Э.И. Электроизоляционная кордиеритовая керамика / Э.И. Зинько, И.А. Светлова. – М.: Информстандартэлектро, 1968. – 24 с. 5. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян; под общ. ред. О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Госстройиздат, 1962. – 266 с. 6. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 472 с. 7. Пицц И.В. Керамические пигменты / И.В. Пицц, Г.Н. Масленникова. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.

Поступила в редколлегию 17.05.13

УДК 666.651.2 : 536.001.24

Прогнозные термодинамические расчеты вероятности твердофазовых реакций при термообработке масс электрофарфора / Е.Б. ДАЙНЕКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 38 – 44. – Бібліогр.: 7 назв.

Обговорюються результати термодинамічного аналізу реакцій фазоутворення при формуванні кераміки муліто-кремнеземного та кордієритового складів в інтервалі температур $700 \div 1800$ К. Теоретичні розрахунки свідчать про можливість отримання матеріалів, що містять переважно фази муліту, кордієриту та кварцу в умовах зниженої температури синтезу ($1420 \div 1520$ К).

Ключові слова: муліт, кордієрит, силіманіт, енергія Гібса, твердофазовий синтез

The paper considers results of the thermodynamic analysis of the reactions of phases formation in the mullite-silica and cordierite ceramics compositions in the temperature range $700 \div 1800$ K. Theoretical calculations indicate the possibility of obtaining materials which contain mainly mullite, cordierite and quartz at low temperature synthesis ($1420 \div 1520$ K).

Keywords: mullite, cordierite, sillimanite, Gibbs energy, solid-phase synthesis