ВЗАЄМОДІЇ ПАРІВ ФТОРИСТОГО ВОДНЮ І ВОДИ З ФЛЮСАМИ

Брем В.В., Кожухар В.Я., Єпутатов Ю. М, Каверін А.Ю.
Одеський національний політехнічний університет, м. Одеса

Розглянуто вплив на захист навколишнього середовища застосування в процесах електрошлакового переплаву флюсів з мінімально можливим вмістом фторидів.

Для проведення термодинамічного аналізу взаємодії парів HF і H_2O всіх флюсових систем по температурним залежностям стандартних змін енергії Гібса (ΔG^o_T) відповідних реакцій розраховувались за рівнянням:

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} – 2{,}3 \cdot \Delta a \cdot T \cdot \lg T – \Delta b/2 \cdot T^2 – \Delta c/6 \cdot T^3 – \Delta d/2T + J_1 \cdot T,$$

де ΔH^o_{298} – стандартна зміна ентальпії, яка відповідає реакції утворення при 298 К; Δa, Δb, Δc, Δd – зміни постійних a, b, c, d в рівняннях температурних залежностей теплоємності простих речовин; J_1, – постійні коефіцієнти, які враховують зміну ентропії в температурних межах 1400...1800 °С.

В багато компонентних системах вміст вільного оксиду кальцію може істотно мінятися за рахунок створення стійких хімічних сполук, наприклад з SiO_2, Al_2O_3, TiO_2. Тому виникла необхідність зіставити вірогідність протікання основних реакцій шлакування, що мають місце при температурах, які розглядаються. У всіх випадках ΔG^o_T цих реакцій має великі від′ємні значення, що свідчить про дуже велику рушійну силу взаємодій такого типу.

Значення зміни енергії Гібса і констант рівноваги різних реакцій порівнюються з відповідними характеристиками основних реакцій пірогідролізу флюсів $(CaF_2)_{фл} + (H_2O)_{газ} = (CaO)_{фл} + 2(HF)_{газ}$. Зіставлення показало, що всі реакції приблизно до 1800 К мають $\Delta G^o_T < 0$. Тому для кожної системи було проведено розрахунок рівноважного складу газової фази над розплавами.

Результати розрахунку рівноважного складу газової фази для систем CaF_2 – CaO, CaF_2 – CaO – SiO_2, CaF_2 – CaO – Al_2O_3, CaF_2 – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 при температурах 1673 – 2073 К свідчать про те, що з підвищенням температури газова фаза помітно збагачується фтористим воднем. Розгляд одержаних розрахунків показує, що найбільш різке зниження P_{HF} при різних вмістах оксиду кремнію відбувається з ростом вмісту оксиду кальцію. Графічне зображення дозволяє оцінити оптимальне співвідношення між фторидом і оксидом кальцію, яке забезпечує мінімальний вміст фтористого водню в рівноважній газовій фазі.

Розроблена методика вивчення рівноважної газової фази із водяної пари і фтористого водню в залежності від концентрації компонентів фторидно-оксидного розплаву. Для систем CaF_2 – CaO, CaF_2 – CaO – SiO_2, CaF_2 – CaO – Al_2O_3, CaF_2 – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 за розробленою методикою вивчено рівноважний склад газової фази (HF і H_2O).

Таким чином можна заключити, що розчинення водневмістних газів (HF і H_2O) приводить до утворення форм $(HF)_{фл}$ і $(OH^–)_{фл}$ у розплавах з додатковим у протона водневим зв’язком.