

РІВНОВАЖНИЙ СКЛАД ГАЗОВОЇ ФАЗИ ДЛЯ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ СИСТЕМ

Брем В.В., Кожухар В.Я., Усатюк І.І., Каверін Ю.Ф.

Одеський національний політехнічний університет,

м. Одеса

Вивчено, що великі значення константи рівноваги реакції $(\text{MeF}_2)_{\text{фл}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{газ}} = (\text{MeO})_{\text{фл}} + 2(\text{HF})_{\text{газ}}$ з різними хімічно стійкими сполуками з SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ще не означає значно більше значення P_{HF} . Виходячи із того, що більш повне протікання пірогідролізу і, тим самим, підвищення вмісту HF в газовій фазі може впливати на підвищення концентрації фтористого водню, розчиненого у флюсі.

Результати розрахунку рівноважного складу газової фази для системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ при температурах 1673 – 2073 К свідчать про те, що з підвищенням температури газова фаза помітно збагачується фтористим воднем. Результати були одержані при припущеннях і приближеннях величин ΔH , ΔS і $\lg K$ і всіх послідовуючих розрахунків брались по тим же довідковим таблицям.

За допомогою рівняння $K = (a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2} / a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}) \cdot (P_{\text{HF}}^2 / P_{\text{H}_2\text{O}})$ для системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ розраховано зміну рівноважного складу газової фази при заміні фториду кальцію на його оксид над розплавами з постійним вмістом оксиду кремнію – 15, 20, 25, 30, 35 %. Розгляд одержаних розрахунків показує, що в кожній серії розплавів зріст температури приводить до збагачення газової фази фтористим воднем. 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.

З використанням прийомів і допущень, які розглядалися нами раніше, для системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ розраховано за рівнянням $K = (a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} / a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (P_{\text{HF}}^2 / P_{\text{H}_2\text{O}})$ зміну рівноважного складу газової фази при заміні фториду кальцію на його оксид над двома серіями розплавів з постійним вмістом в них оксиду алюмінію – 20, 25, 30, 35 і 40 %. Для якісної оцінки рівноважного складу газової фази над розплавами системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ було вибрано співвідношення компонентів найбільш сприятливе з точки зору витрати оксидів, що взаємодіють, на утворення хімічних сполук, тобто $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$. При такому співвідношенні найбільш повно протікає пірогідроліз і максимально високого парціального тиску HF.

Для систем $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ проведено вибір іонної системи, для якої складено рівняння рівноваги і розчинності водню в розплавах, а також складено загальне рівняння розчинності водню в фторидно-оксидних розплавах. Вони виражають залежність іонної долі іонів H^+ від $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в рівноважній газовій фазі над розплавами і від його складу.