

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ
СИСТЕМЫ CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ В РАЗЛИЧНЫХ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Шорников С.И. (ГЕОХИ РАН)

sergey.shornikov@gmail.com

Ключевые слова: *испарение оксидных соединений, система CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂,
окислительно-восстановительные условия*

Целью настоящей работы являлось термодинамическое исследование процессов испарения оксидных соединений системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ в различных окислительно-восстановительных условиях, сформированных различными сочетаниями газовых смесей кислорода и водорода. Поставленная задача может иметь приложение в развитии термодинамических моделей, описывающих процессы испарения вещества CAI [1].

Для расчетов процессов испарения оксидных расплавов системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ в различных окислительно-восстановительных условиях были выбраны составы, наиболее близкие CAI [2, 3]: 24–33 вес. % CaO; 7–21 вес. % MgO; 26–33 вес. % Al₂O₃; 25–35 вес. % SiO₂; 1–3 вес. % FeO; 1–1.5 вес. % TiO₂. Содержание оксидов железа и титана было незначительным, в расчетах они не учитывались. Список исследуемых составов приведен в табл. 1. Выбранные составы являются как граничными, так и средними [3].

Таблица 1

Исследуемые составы и рассчитанные значения активностей оксидов
и энергий смешения при температуре 2000 К

№ состава	<i>x(i), мол. %</i>				<i>a(i)</i>				$\Delta_f G_T$, кДж/моль
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	28	13	21	38	$6.41 \cdot 10^{-3}$	$9.01 \cdot 10^{-2}$	$2.70 \cdot 10^{-1}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	-47.0
2	26	30	16	28	$3.26 \cdot 10^{-2}$	$7.21 \cdot 10^{-1}$	$7.78 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	-42.8
3	27	28	19	26	$3.02 \cdot 10^{-2}$	$6.67 \cdot 10^{-1}$	$9.89 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	-43.1
4	27	23	16	34	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$3.03 \cdot 10^{-1}$	$1.54 \cdot 10^{-1}$	$4.78 \cdot 10^{-2}$	-46.2
5	28	20	20	32	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-1}$	$2.01 \cdot 10^{-1}$	$5.17 \cdot 10^{-2}$	-46.4
6	29	12	21	38	$6.68 \cdot 10^{-3}$	$8.23 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-1}$	$1.15 \cdot 10^{-1}$	-47.4
7	31	22	18	29	$2.79 \cdot 10^{-2}$	$4.69 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$2.16 \cdot 10^{-2}$	-46.5
8	33	20	20	27	$3.22 \cdot 10^{-2}$	$4.77 \cdot 10^{-1}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$	-46.9
9	33	16	18	33	$1.64 \cdot 10^{-2}$	$2.19 \cdot 10^{-1}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$4.72 \cdot 10^{-2}$	-49.0
10	36	11	17	36	$1.46 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$	$1.46 \cdot 10^{-1}$	$7.13 \cdot 10^{-2}$	-50.6
11	37	15	20	28	$3.41 \cdot 10^{-2}$	$3.56 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$2.07 \cdot 10^{-2}$	-49.1
12	38	12	21	29	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$2.25 \cdot 10^{-1}$	$1.35 \cdot 10^{-1}$	$3.11 \cdot 10^{-2}$	-50.0

Скорость испарения связана с общим давлением пара над веществом известным уравнением Герца-Кнудсена

$$v = f \frac{\alpha p_{tot}}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (1)$$

где v – скорость испарения вещества, p_{tot} – общее давление пара над веществом, R – газовая постоянная, T – температура, M – молекулярный вес вещества, α – коэффициент испарения вещества, f – коэффициент пропорциональности.

Общее давление пара над соединением является суммой парциальных давлений компонентов газовой фазы. Оно может быть найдено с помощью данных о константах равновесий реакций испарения простых оксидов [4] и активностях оксидов в соединениях. В настоящее время

эта информация может быть получена единственным экспериментальным методом – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [5-11].

Используя собственные экспериментальные результаты [5-11], были рассчитаны значения активностей оксидов в выбранных составах системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (табл. 1) при температуре 2000 К. Используемая в расчетах модель базировалась на теории идеальных ассоциированных растворов. Исходные термодинамические данные учитывали 50 конденсированных фаз (32 твердых и 18 жидких): CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaSiO₃, Ca₂SiO₄, Ca₃SiO₅, Ca₃Si₂O₇, MgSiO₃, Mg₂SiO₄, Al₂SiO₅, Al₂Si₂O₇, Al₆Si₂O₁₃, CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaAl₁₂O₁₉, Ca₃Al₂O₆, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, MgAl₂O₄, CaAl₂SiO₆, CaAl₂Si₂O₈, Ca₂Al₂SiO₇, Ca₃Al₂Si₃O₁₂, CaMgSiO₄, CaMgSi₂O₆, Ca₂MgSi₂O₇, Ca₃MgSi₂O₈, MgAl₂SiO₆, Mg₂Al₄SiO₁₀, Mg₂Al₄Si₅O₁₈, Mg₃Al₂Si₃O₁₂, Ca₃MgAl₄O₁₀; и 26 компонентов газовой фазы: Ca, Ca₂, CaO, Mg, Mg₂, MgO, Al, Al₂, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂, Al₂O₃, Si, Si₂, Si₃, Si₄, SiO, SiO₂, Si₂O₂, O, O₂, O₃, O₄, AlSi, AlSiO. Области твердых растворов шпинели и муллита учитывались согласно данным, найденных в работах [7] и [9], соответственно.

Найденные значения активностей оксидов и энергии смешения составов, близких к CAI, приведены в табл. 1. Легко заметить, что активности оксидов в этих составах значительно изменяются (в 5–10 раз): $a(\text{CaO})$ – от $6.41 \cdot 10^{-3}$ до $3.41 \cdot 10^{-2}$, $a(\text{MgO})$ – от $8.23 \cdot 10^{-2}$ до $6.67 \cdot 10^{-1}$, $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – от $7.78 \cdot 10^{-2}$ до $2.70 \cdot 10^{-1}$ и $a(\text{SiO}_2)$ – от $1.48 \cdot 10^{-2}$ до $1.15 \cdot 10^{-1}$. Энергия смешения составов, близких к CAI, при температуре 2000 К рассчитывалась по соотношению:

$$\Delta_f G_T = RT \sum_i x(i) \ln a(i) , \quad (2)$$

($x(i)$ и $a(i)$ – мольная доля и активность оксида в соединении, соответственно) и находится в пределах от –51 до –43 кДж/моль. Из табл. 2 видно, что полученные результаты принципиально не противоречат имеющимся литературным данным [5, 6, 8, 12], относящимся к наиболее близким составам тройных систем.

Таблица 2

Активности оксидов и энергия Гиббса образования среднего состава CAI [3] и близких составов тройных систем при температуре 2000 К

№ пп	$x(i)$, мол. %				T , К	$a(i) \cdot 10^2$				$-\Delta_f G_T / RT$	Ссылка
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
1	33	16	18	33	2000	1.6	22	15	4.7	2.94	Данная работа
2	–	30	30	40	2050	–	28	15	19	1.62	[8]
3	37	–	25	33	1933	6.0	–	10	13	2.30	[5]
4	25	25	–	50	1833	8.0	0.5	–	13	2.96	[6]
5	50	17	33	–	1960	20	74	7.5	–	1.54	[12]

Для понимания испарения составов CAI в различных средах представим, что эта среда является газовой смесью молекулярного кислорода и молекулярного водорода с заданными парциальными давлениями, равными 1, 10^{-3} , 10^{-6} , 10^{-9} и 10^{-12} атм. В этой связи в расчетах общего давления пара над составами системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂, близких к CAI, в газовой фазе дополнительно учитывались 25 возможных компонентов: CaH, CaOH, Ca(OH)₂, MgH, MgOH, Mg(OH)₂, AlH, AlH₂, AlH₃, AlOH, Al(OH)₂, Al(OH)₃, HAlO, HAlO₂, SiH, SiH₂, SiH₃, SiH₄, Si₂H₆, H, H₂, OH, HO₂, H₂O, H₂O₂.

Как следует из рис. 1, при температуре 2000 К область, обладающая минимальными значениями общего давления пара над составами CAI, находится при значениях $p(\text{H}_2)$ менее, чем 10^{-6} атм, и значениях $p(\text{O}_2)$ от 10^{-8} до 10^{-5} атм. Отметим, что расположение изобар общего давления пара над средним составом CAI [3] и над граничным составом совпадает.

На этом же рис. 1 изображена кривая относительного содержания водорода и кислорода в Солнечной системе, рассчитанная на основании данных, приведенных в работе [1]. Из рис. 1 видно, что условиям, соответствующим минимальному общему давлению пара над составами CAI, находящимся в интервале от 10^{-4} до 10^{-3} атм, отвечает интервал давлений молекулярного водорода от $10^{-6.4}$ до $10^{-3.4}$ атм.

Таким образом, окислительно-восстановительные условия, сформированные смесью молекулярного кислорода и молекулярного водорода, оказывают значительное влияние на процессы испарения вещества САИ при температуре 2000 К. Влияние водорода ограничивается давлением 10^{-5} атм. При более низких давлениях водорода начинает проявляться влияние кислорода, избыток (или дефицит) которого приводит к возрастанию общего давления пара над оксидным соединением.

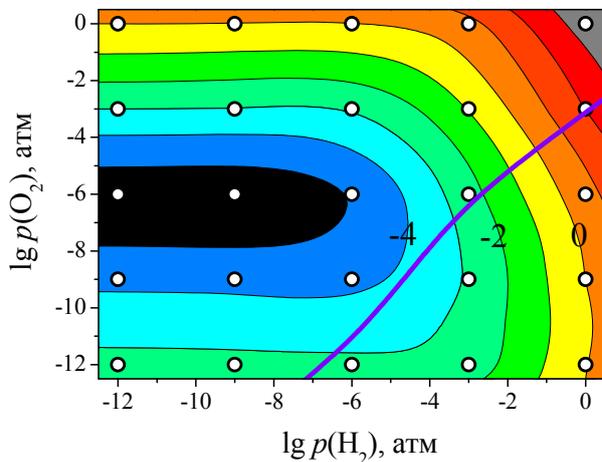


Рис.1. Зависимость логарифма значений общего давления пара над составами САИ от логарифмов заданных парциальных давлений молекулярного кислорода и водорода при температуре 2000 К. Изобары проведены через порядок. Фиолетовая жирная кривая соответствует относительному содержанию водорода и кислорода в Солнечной системе [1]. Точками изображены заданные составы смесей молекулярного кислорода и водорода

Литература

1. Дорoffеева В.А., Макалкин А.Б. Эволюция ранней солнечной системы. Космохимические и физические аспекты // М.: Едиториал УРСС. 2004. 264с.
2. Mason B. // Amer. Mineral. 1974. V. 59. No. 11-12. P. 1198-1202.
3. Raque J.M., Stolper E. // Lunar Planet.Sci. Conf. 1984. V. 15. P. 631-632.
4. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. - Справочник (под ред. В.П. Глушко) // М.: Наука. 1978-1982. Т. 1-4.
5. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // Техника и технология силикатов. 1996. Т. 3. № 1-2. С. 8-22.
6. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 230-234.
7. Шорников С.И. // Тр. X Российской конф. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов // Челябинск: ЮУГУ. 2001. Т. 3. С. 73-76.
8. Shornikov S.I., Archakov I.Yu. // High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III. (Eds. M. McNallan, E. Opila) // Pennington: The Electrochem. Soc. 2001. V. 2001-12. P. 322-329.
9. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М., Борисова Н.В. // Доклады РАН. 2002. Т. 383. № 3. С. 358-361.
10. Шорников С.И. // Электрон. науч.-информ. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН. № 1'(21), 2003.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magn-10.pdf
11. Шорников С.И. // Геохимия. 2008. Т. 46. № 7. С. 780-786.
12. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. // J. Phase Equil. Diff. 2004. V. 25. No. 4. P. 329-345.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-34.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна